1859

LIBRARY

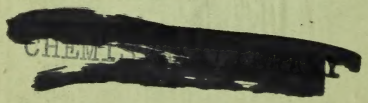
OF THE

Chicago College of Pharmacy

FOR REFERENCE ONLY
AND MUST NOT BE TAKEN OUT OF THE ROOM.

No. 404

PICTORIAL PRINTING CO. CHICAGO, ILL.



LIBR.
U. OF ILL. - CHICAGO

LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT URBANA-CHAMPAIGN

540.5
JOP5
v.56-57
cop.2

REMOTE STORAGE

~~Chemistry~~

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

UND

JAHRGANG 1852.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1852.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1852.

ZWEITER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

56

SECHS UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

FRESENIUS, FUNKE, GERHARDT, HOPPE, VAN KERCKHOFF, A. U. W. KNOP, LÖWENTHAL, MASCHKE, MICHAELIS, MÜLLER, RANKE, ROGOJSKY, SCHEERER, SCHÖNBEIN, SONNENSCHEIN, ULEX.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

2702

540.5
J82P5
v.56-57
cop.2

REMOTE STORAGE

CHEMISTRY LIBRARY

Inhalt

des sechs und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz. Von H. Ranke, Dr. med.	1
II.	Ueber einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren. Von J. Pelouze	21
III.	Zusammensetzung des krystallisirten halbarsensauren Natrons. Von Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden	30
IV.	Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia. Von Prof. Dr. R. Fresenius	33
V.	Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze. Von Langlois	36
VI.	Notizen.	
	1. Vulkanische Exhalationen	53
	2. Versuche über den Uebergang von Farbstoffen in den Harn	55
	3. Xenotime aus der Goldgegend von Georgia	56
	4. Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin. Von Biot	—
	5. Analyse des Wassers des todten Meeres und des Jordans. Von Boutron-Charlard und O. Henry	57
	6. Einwirkung des Chlorzinks auf die Cellulose. Von Barreswil und Rilliet	58
	7. Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte	59
	8. Seife mit Stärkezusatz. Von J. J. Pohl	61
	9. Basisch-chromsaures Ammoniak. Von J. J. Pohl	63
	10. Nachweisungen	64

Zweites Heft.

Seite

VII. Ueber die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen. Von Prof. Dr. Lehmann . . 65

VIII. Ueber einige Bestandtheile des Safrans, *Crocus sativus*. Von Bernard Quadrat 68

IX. Notiz über *Richardsonia scabra*. Von Fr. Rochleder und Dr. E. Willigk 72

X. Untersuchung der Königs-Chinarinde. Von Rob. Schwarz 76

XI. Ueber die Wurzel der *Rubia tinctorum*. Von Prof. Rochleder 85

XII. Notiz über die Kaffeebohnen. Von Prof. Rochleder . 93

XIII. Untersuchung der Blüthenknospen von *Capparis spinosa*. Von Prof. Rochleder und Prof. Hlasiwetz . . 96

XIV. Die Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls. Von Dr. Alexander Müller 103

XV. Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer. Von E. Chevandier und Salvétat 109

XVI. Ueber die bei der Raffinerie zurückbleibende Kohle und ihre Anwendung in der Agricultur. Von A. de Romanet . 121

XVII. Notizen.
1. Ueber erregten Sauerstoff 124
2. Gasverdichtungs-Versuche 126
3. Propylamin aus Mutterkron, aus Harn und Leberthran 127
4. Ueber künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsauren Kalk 128

Drittes Heft.

XVIII. Ueber das Chondrin und einige seiner Zersetzungsproducte Von Dr. F. Hoppe 129

XIX. Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide. Von Dr. Hinterberger 144

XX. Ueber die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur. Von Dr. Aug. Völcker . . . 159

XXI. Ueber die Bereitung der Oxalsäure 173

XXII. Notizen.
1. Ueber Verbrennen des Leuchtgases ohne Flamme und den Leidenfrost'schen Versuch 178

Seite
2. Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund. Von J. Pohl 180
3. Mellithsaure Salze 181
4. Anwendung von Thon in der Papierfabrikation . . 183
5. Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali und Natron . —
6. Bildung von Schwefelsäure 184
7. Ueber die Constitution der Gerbsäure . . . —
8. Ueber die Verbindungen der Milchsäure mit Aethyloxyd und Basen 185
9. Meteoreisen . . . . . —
10. Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenproducte . . 186
11. Producte aus der Hippursäure . . . . . —
12. Verkauf von Cadmium und Molybdän 188
13. Gewinnung von Tellur . . . . . —
14. Neue Iridiumverbindungen 190

XXIII. Preisaufgabe . . . . . —

Viertes Heft.

XXIV. Ueber Blutkrystallisation. Von Dr. O. Funke . . 193

XXV. Ueber die Schwefelung des Caoutchouk's und über einige Eigenschaften des Schwefels. Von Payen . . 196

XXVI. Ueber eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base. Von Aug. Cahours 203

XXVII. Ueber die Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff. Von Henry How 208

XXVIII. Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen 210

XXIX. Ueber die galvanische Versilberung. Von E. Thomas und V. Delisse 221

XXX. Ueber die Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie. Von J. J. Pohl . 226

XXXI. Ueber die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen. Von Jules Lefort 230

XXXII. Ueber den Triphylin von Bodenmais. Von Rammelsberg 233

XXXIII. Ueber den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren. Von Ch. Daubeny 236

XXXIV. Ueber einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Producte. Von J. Chautard 238

Seite

XXXV. Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser. Von A. Loir 240

XXXVI. Notizen.

1. Ueber im Glase enthaltene Krystalle . . . 242
2. Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels 243
3. Passiver Zustand des Meteoreisens 244
4. Trennung von Brom und Jod 245
5. Ueber das Vorkommen der Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen. Von Th. Rowney . . 246
6. Ueber die Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien. Von J. H. Gladstone 247
7. Ueber Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder. Von R. W. Forster 248
8. Ueber die Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse. Von L. R. Le Canu . . . 249
9. Ueber die Phosphorsäure im normalen Menschenharn 251
10. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger arabischen Farben des 15. Jahrhunderts, aus der Alhambra 252
11. Magnetisches Schwefeleisen von Gap Mine in der Grafschaft Lancaster (Pennsylvan.) . . . —
12. Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber . 253
13. Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks . . —
14. Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine. Von E. Cumenge . . . 254
15. Ueber eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen von Eisen, mittelst colorimetrischer Probe. Von I. Herapath 255
16. Nachweisungen 256

Literatur . . . . . —

Fünftes Heft.

XXXVII. Ueber den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation. Von G. L. Ulex 257

XXXVIII. Ueber eine merkwürdige Steinart des mittleren Russlands. Von Dr. C. Claus 262

XXXIX. Ueber die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper. Von Alexander Buttlerow, Adjuncten bei der Universität zu Kasan 271

XL. Ueber die Darstellung des Kalium. Von J. Mareska und F. Donny 283

Seite

XLI. Ueber ein neues Reagens auf Ammoniak und Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben. Von Dr. F. L. Sonnenschein in Berlin . . 302

XLII. Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure. Von H. Rose . . . 306

XLIII. Ueber die Thorerde und die Donarerde 308

XLIV. Atomgewicht der Talkerde. Von Bahr 310

XLV. Notizen.

1. Notiz über den Platinmohr und die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi. Von Dr. W. Knop 312
2. Ueber das goldhaltige Glas . . . . . —
3. Ueber den Klinochlor aus der Grafschaft Chester (Pa). 313
4. Ueber den Childrenit von Rammelsberg . . 314
5. Der Meteorstein von Lixna von Eichwald . . 315
6. Untersuchung des sogenannten Eisenamianths . . 316
7. Ueber Petalit und Spodumen. Von C. Rammelsberg . . . . . —
8. Kohlensaures Kupferoxyd-Natron. Von Gentele . 318
9. Krystallisation mittelst beständiger Circulation. Von Payen 319
10. Ueber einen Fundort der kohlensauren Strontianerde. Von O. Root 320
11. Ungeheure Beryllkrystalle . . . . . —

Literatur . . . . . —

Sechstes Heft.

LXVI. Ueber die wasserfreien organischen Säuren. Von Charles Gerhardt 321

XLVII. Ueber die Gerbsäuren und eine Classe neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe. Von Ad. Knop und Dr. W. Knop 327

XLVIII. Ueber das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln. Von Ad. Knop und Dr. W. Knop 334

XLIX. Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure. Von L. Chiozza . . 339

L. Bismaethyl, ein neues wismuthhaltiges organisches Radical. Von Dr. Breed 341

Seite

LI. Aus einigen im Mai und Juni 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilungen. Von C. F. Schönbein.
1. Ueber die Natur und den Namen des Ozons . 343
2. Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons 349
3. Ueber die mittelbare Bleichkraft des Quecksilbers 353
4. Ueber die mittelbare Bleichkraft des Stibäthyls . 354
5. Ueber den Einfluss einiger Salze auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases . —
6. Ueber Eisenoxydsalze 357
7. Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen Jodmetallen 359

LII. Ueber die Eigenschaften des Schwefels. Von Ch. Sainte-Claire Deville . . . . . —

LIII. Ueber den Dimorphismus und die Umänderungen des Schwefels. Von Ch. Sainte-Claire Deville . . . 363

LIV. Neue Methode Zinnoxyd zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxyd zu verbinden. Von J. Löwenthal 366

LV. Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber. Von Horsford. 374

LVI. Notizen.
1. Zwei neue Mineralien und eine neue Erde. Von D. Owen 377
2. Zwei neue Mineralien von Monroe (*Grfsch. Orange.*) Von C. U. Shepard 379
3. Ueber die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation. Von J. L. Lassaigne . 380
4. Leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden. Von Bonet y Bonfill 382
5. Carrolit, ein neues Kobaltmineral. Von W. L. Faber 383
6. Zinnchlorür gegen Incrustation der Dampfkessel . 384
7. Ueber Blutkrystallisation. Von Dr. A. Funke . —

Literatur . . . . . —

Siebentes und achtes Heft.

Seite

LVII. Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen. Von C. F. Naumann 385

LVIII. Ueber das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden. Von G. J. van Kerckhoff 395

LIX. Ueber die Amylonbläschen des Weizenkorns. Von O. Maschke 400

LX. Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker. Von Michaelis 411

LXI. Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reineren Zuckermasse aus demselben. Von Michaelis 435

LXII. Ueber die Nitroweinsäure und eine neue aus derselben entstehende Säure. Von Dessaignes . . . 460

LXIII. I. Ueber die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf das Terpenthinöl und sein Hydrat, auf den Zucker und auf den Alkohol. — II. Darstellung der Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak. Von Marcellin Berthelot . 463

LXIV. Ueber das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift. Von P. Gratiolet und S. Cloez . . . 468

LXV. Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen. Von C. Becquerel 471

LXVI. Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre u. s. w. Von Alvaro Reynoso . . . 477

LXVII. Ueber die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden. Von Bobierre 482

LXVIII. Ueber den Gebrauch des Collodium in der Photographie. Von Bingham 485

LXIX. Einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde. Von Th. Scheerer . . . 489

LXX. Ueber einige neue Kobaltverbindungen. Von J. B. Rogojski 491

Seite

LXXI. Notizen.

1. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure . . 505
2. Ueber die Auffindung eines zweiten bei Gütersloh gefundenen Meteorsteins 506
3. Ueber den Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die alkalischen Erden 508

I.

Zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz.

Von

H. Ranke Dr. med.

Um den chemischen Processen nachzuforschen, welche bei dem Stoffumsatz im lebenden Thierkörper stattfinden, ist es wohl bei dem dermaligen Stand unserer Kenntnisse am passendsten, die Einwirkung des Organismus auf solche wohlerforschte, organische Stoffe zu studiren, welche in der thierischen Oeconomie nicht verwandt werden und in ihren eigenthümlichen Umsetzungsproducten im Harn wieder erscheinen. Die Umsetzungsproducte solcher nicht zu Gewebsbestandtheilen metamorphosirbarer Substanzen gestatten wegen ihrer Beständigkeit meist eine genaue Untersuchung und geben uns so die Möglichkeit an die Hand, auf die Kräfte zurückzuschliessen, welche diese Umsetzungen im Organismus hervorgerufen haben. Erst wenn man hier zu einem Ziele gelangt sein wird, wird man hoffen dürfen, auch auf den Chemismus, welcher dem complicirten Wechsel in Neu- und Rückbildung der verschiedenen dem Thierkörper eigenthümlichen Stoffe vorsteht, einiges Licht werfen zu können.

Wöhler war es bekanntlich, der auf diesem Wege Bahn gebrochen und die Wissenschaft mit einer Fülle neuer höchst wichtiger Thatsachen beschenkt hat. Durch ihn wurde eine Reihe merkwürdiger Oxydationen, die der Thierorganismus auf gewisse Stoffe ausübt, bekannt gemacht, durch welche der Organismus als ein starker Oxydationsapparat characterisirt worden sein würde, hätten nicht die Umsetzungen anderer Stoffe, bei denen man auf Reductionsvorgänge zu schliessen gezwungen war, dieser Ansicht direct widersprochen.

7107

So kam es, dass trotz der genauen Untersuchungen der Neuzeit die Frage nach den chemischen Processen im Thierorganismus eine noch so durchaus unerledigte blieb, dass ganz neuerdings Lehmann in seinem ausgezeichneten Werke geradezu ausspricht: „dass uns die ersten Grundlagen noch fehlen, um die Lehre vom Stoffumsatz im Thierkörper in ein wissenschaftliches Gewand zu kleiden“ *).

Um aber den jetzigen Stand der Frage kurz zu bezeichnen, mag es erlaubt sein, hier die wichtigsten Thatsachen, welche über die Einwirkung des Thierorganismus auf nicht zu Gewebstheilen organisirbare Substanzen bekannt sind, in gedrängter Uebersicht zusammenzustellen.

Neutrale pflanzensaure Salze werden in der thierischen Oeconomie verbrannt wie in Sauerstoff; harnsaure Salze erleiden eine Einwirkung wie von Bleisuperoxyd, Rhodallin wie von erhitztem Natronkalk**). Nach Lehmann***) und Laveran und Millon†) wird das Salicin oxydirt wie von einem Gemisch aus Chromsäure und Schwefelsäure, und nach Wöhler's Entdeckung der Carbolsäure im Castoreum muss der Biberorganismus auf das Salicin einwirken wie eine Destillation mit Aetzkalk. Viele lösliche organische Substanzen werden im Thierkörper so vollkommen oxydirt, dass weder sie selbst, noch eines ihrer Zersetzungsproducte im Harn wieder erscheint.

Während diese Thatsachen auf eine mächtige Oxydationskraft des Organismus hinzudeuten scheinen, weiss man doch auch wiederum, dass Schwefelkalium, wenn es in nicht zu geringer Menge dem Thierkörper zugeführt wird, zum Theil unoxydirt selbst durch das oxygenreiche Blut in den Harn übergeht; dass salicylige Säure nicht zu Salicylsäure oxydirt wird. Neben diesen geringen Oxydationswirkungen finden sich aber sogar auch einige reine Reductionsvorgänge. So werden die Sulfate in den ersten Wegen ihres Sauerstoffs beraubt, und eben

---

*) Lehmann, Physiol. Chem. Bd. III, S. 211.

**) Wöhler und Frerich's, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 335.

***) Lehmann, Handwörterb. d. Physiol. Bd. 2, S. 15.

†) Laveran *et* Millon, *Annal. d. chim. et phys. Ser. III, Tome XII, p. 135.*

so finden wir, dass Eisenoxyd, Quecksilberoxyd und ähnliche Stoffe im Darme desoxydirt werden.

Eichengerbsäure wird in Gallussäure, Brenzgallussäure und huminartige Stoffe umgewandelt. Aus dem Auftreten von Gallussäure unter den Zersetzungsproducten konnte man die Vermuthung entnehmen, dass die Gerbsäure im Organismus neben anderen Einflüssen einem Gährungsact unterliege. Diese Vermuthung muss aber sogleich wieder aufgegeben werden, da es erwiesen ist, dass Amygdalin, welcher Stoff durch Ferment in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt, ohne alle giftige Wirkung von Thieren vertragen wird*).

Aus diesem Ueberblick wird es ersichtlich, warum Wöhler und Frerichs aus ihren Versuchen keinen positiven allgemeinen Schluss auf die chemische Thätigkeit des Organismus gezogen haben. Aus der Summe aller Thatsachen schien in der That nur das Eine als allgemeines Resultat sich zu ergeben, dass im Thierorganismus keine Fermentwirkung stattfände.

Obgleich aber diese bisher gewonnenen Erfahrungen das Bedürfniss nach wissenschaftlicher Erkenntniss der vitalchemischen Processe im Thierkörper wenig befriedigen, so erscheint es doch nicht zweifelhaft, dass alle angegebene Verschiedenheit

*) Die Umwandlung der Benzoësäure und Zimmtsäure in Hippursäure und der Nitrobenzoësäure in Nitrohippursäure hat zu dem Zweck obiger Zusammenstellung nur entfernteren Bezug und blieb deshalb unerwähnt. Doch mag es erlaubt sein hier einiger Versuche Erwähnung zu thun, die ich mit anderen Säuren aus der Benzoësäuregruppe angestellt habe. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass unter den Säuren dieser Gruppe noch eine oder die andere sein möchtn, welche sich gleichfalls mit dem Glycocoll paarte wie die Benzoësäure und Zimmtsäure. Leider habe ich nur negative Resultate erhalten. Die Cumarinsäure und Anissäure gehen wie die Cuminsäure unverändert in den Harn über. Von der Cuminsäure hatte diess schon Hoffmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. Bd. p. 342) nachgewiesen und ich gelangte zu demselben Resultat. Die Toluylsäure vermochte ich trotzdem, dass ich mich bei ihrer Darstellung genau an die Vorschrift hielt, nicht in irgend genügender Menge darzustellen; es scheint die Bereitungsmethode dieser Säure noch sehr im Argen zu liegen. Mit der Salicylsäure habe ich zwar keinen directen Versuch gemacht, da ich dieselbe aber nach Salicingenuss wiederholt unverändert im Harn auffand, ist auch ihre Nichtumwandlung wohl ziemlich sicher.

der Einwirkung des Thierorganismus auf Stoffe, welche in das Triebwerk seines Mechanismus geworfen werden, nach gemeinsamen Regeln geschehen müsse; dass die Mittel mit welchen der Organismus in scheinbar „capriciösem Spiel“*) den immerwährenden Wechsel der Substanzen in der Stoffmetamorphose regiert, als allgemein gültigen überall in der Natur herrschenden Gesetzen unterworfene zu erkennen seien. Und es ist zu hoffen, dass, so wie man, um nur Eines anzuführen, schon im Auge den künstlichsten optischen Apparat erkannt hat, durch dessen genaues Studium die Optik zu den glänzendsten Entdeckungen in der Construction künstlicher Sehmittel geführt wurde, auch die Chemie einst im lebenden Thierkörper den kunstvollsten chemischen Apparat bewundern und von ihm lernen werde.

Bei der leider noch so geringen desto mehr aber erweiterbaren Ausdehnung unserer Kenntnisse von den Zersetzungsproducten organischer Körper und besonders den verschiedenen Mitteln diese Zersetzungen hervorzurufen, kann es nicht geleugnet werden, dass die Vermuthung, es werde noch gelingen, den Process künstlich im Laboratorium einzuleiten, der im Stande sei alle geschilderten Wirkungen des Organismus, insofern sie in gleichen Wegen vor sich gegangen sind, hervor zu rufen, wenigstens nicht auf offene Unwahrscheinlichkeiten basirt ist. Wollte man aber versuchen diese Vermuthung auf experimentalem Wege von dem niederen Stande einer nicht erweisbaren Hypothese zu erheben, so wären die Stoffe, deren vom Thierkörper gebildete Umsetzungen man bereits genau kennen gelernt hat, nach allen Richtungen im Laboratorium zu erforschen gewesen, ob man nicht auf dem einen oder andern Wege einen Process auffände, welcher auf Harnsäure einwirke wie Bleisuperoxyd und auf organischsaure Salze wie eine Verbrennung in Sauerstoff und zugleich das Amygdalin zersetze, so dass keine giftige Substanz daraus gebildet werde etc. etc. Diesen Weg hätte man sogleich einschlagen können, hätten die bis jetzt gewonnenen Thatsachen nur einigermassen einen Fingerzeig über die Richtung gegeben, die bei den anzustellenden Experimenten einzuhalten sei. Da aber dieser Fingerzeig noch durchaus

*) Millon, a. a. o. p. 141.

mangelte, so war es vor Allem nothwendig, die Wirkung des Organismus aufs Neue so genau und exact als möglich und an so wohlerforschten Substanzen als möglich zu studiren.

Da nun der Befund von Lehmann, Laveran und Millon, dass der Organismus aus Salicin salicylige Säure bilde in neuester Zeit durch Städeler*) in Frage gestellt waren, und gerade das Salicin in Beziehung auf Constitution und Umsetzungen einer der wohlerforschesten Körper der organischen Chemie sein möchte, während es zugleich, ausserordentlich wandelbar, durch verschiedene Agentien in die verschiedensten Körper zersetzt wird, so schien die Erwartung gerechtfertigt, dass durch ein genaues Studium seiner im Organismus gebildeten Umsetzungsproducte ein exacter Schluss auf die vom Organismus ausgeübte chemische Thätigkeit sich ergeben würde.

Es wurden desshalb mit diesem Körper zwei Untersuchungen angestellt; die erste mit einem Material von 3 Unzen, die zweite mit 7 Unzen Salicin.

Weil diese Versuche mit Salicin die Basis aller folgenden Versuche und Schlüsse geworden sind, mag es gestattet sein, etwas genauer in ihr Detail einzugehen. Vorher aber ist noch zu erwähnen, dass ich, weil es mir wünschenswerth schien, die Frage sogleich mit der Physiologie des menschlichen Organismus in Verhältniss zu setzen, diese Versuche an mir selbst angestellt habe.

Umwandlung des Salicins im Organismus.

Die erste Portion von etwa 3 Unzen Salicin wurde innerhalb 3 Tagen genommen. Die Wirkungen so grosser Dosen auf das Allgemeinbefinden bestanden in einiger Müdigkeit, Flimmern in den Augen, Ohrenklingen. Der frischgelassene Harn reagirte ziemlich stark sauer. Eine Spur violetter Färbung wurde noch im ätherischen Extract des Harns, der 68 Stunden nach der letzten Dose gelassen war, durch Eisenchlorid hervorgerufen. Der gesammelte Harn wurde abgedampft, der Rückstand mit Alkohol von 0,82 spec. Gew. ausgezogen und der Verdunstungsrückstand dieses Extracts mit Aether, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, geschüttelt. In dem auf

*) G. Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 36.

diese Weise bereiteten ätherischen Extract fand sich eine krystallinische Säure, die sich als Salicylsäure erwies und ein öliger Körper, dessen Geruch und übrige Reactionen mit den Eigenschaften des Salicylwasserstoffs übereinstimmten. Carbolsäure konnte durchaus nicht nachgewiesen werden, so dass also in diesem Falle die Vermuthung Städeler's, es werde im Organismus nicht salicylige Säure sondern Carbolsäure aus dem Salicin gebildet, sich nicht zu bestätigen schien; vielmehr waren dieselben Körper aufgefunden worden, die auch schon Laveran und Millon erhalten hatten.

Trotz dieser Uebereinstimmung mit den Resultaten von Lehmann, Laveran und Millon war aber noch gar Manches unklar. Es schien daher nothwendig, den Versuch nochmals mit einem grösseren Material zu controliren, und ich nahm innerhalb 3 Wochen noch 7 Unzen Salicin.

Diessmal gab der frischgelassene Harn schon ohne alle Vorbereitung mit Eisenchlorid eine violette Färbung, Zucker konnte darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber unzersetztes Salicin. Der Harn wurde täglich so schnell als möglich eingedampft und dann wie oben weiter behandelt.

In dem vom Aether ungelösten Rückstande fand sich viel unzersetztes Salicin, kein Zucker.

Da bei dem ersten Versuche die Scheidung des Salicylwasserstoffs von der Salicylsäure nur sehr unvollkommen (durch Lösung des Aetherrückstandes in Wasser und Schütteln dieser wässerigen Lösung mit Aether) gelungen war, wurde diessmal als Trennungsmittel die Destillation versucht, die, wie aus ihrem Referat hervorgeht, auch Laveran und Millon angewandt hatten.

Die Destillation wurde auf dem Wasserbade eingeleitet. Nach einiger Zeit glaubte ich im Destillat schwache Spuren von Creosotgeruch zu bemerken, dessen Auftreten natürlich sehr überraschte. Um zu vollkommener Ueberzeugung zu gelangen wurde das Wasserbad entfernt und die Destillation im Oelbade zwischen 125 und 130 fortgesetzt. Der Creosotgeruch steigerte sich hierauf zur entschiedensten Deutlichkeit. Während aber ölige Flüssigkeit überdestillirte, sublimirten innerhalb der Retorte an die oberen Wandungen derselben glänzende, rhombische Schüppchen in ziemlicher Menge. Das Thermometer des Oel-

bads stand auf 130. Als sich die Temperatur aber bis gegen 150 erhöhte, schmolzen die meisten der an den Wänden zusammengehäuften Schuppen an ihrer Basis und fielen wieder in den siedenden Retortenrückstand zurück, aus welchem sie nicht mehr zur Sublimation zu bringen waren. Es wurden daher die noch übriggebliebenen Schuppen aus der Retorte genommen, und die Destillation dann fortgesetzt, bis kein Oel mehr überging.

Nach beendigter Destillation waren nun drei getrennte Producte vorhanden: 1. die sublimirten Schuppen, 2. der Retortenrückstand, 3. das ölige Destillat.

1. Die sublimirten Schuppen.

Es waren rhombische, zum Theil 1‴ lange Tafeln von perlmutterähnlichem Glanze, fettig anzufühlen, mit Eisenchlorid sich bläuend, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Mit Salpetersäure gekocht lieferten sie Salicylwasserstoff und Pikrinsäure. Bei 100 schmolzen sie, gegen 80 waren sie wieder krystallinisch. Sie bestanden also offenbar aus Saligenin.

2. Der Retortenrückstand.

Nachdem sich das Sublimat als Saligenin erwiesen hatte, musste im Retortenrückstand neben Salicylsäure besonders Saliretin vermuthet werden, in welchen Stoff das Saligenin so leicht bei höherer Temperatur übergeführt wird.

Die ganze Menge des Rückstandes betrug ungefähr eine halbe Unze. Gegen Ende der Destillation hatte sich derselbe noch als eine dicke braune Flüssigkeit dargestellt, die kleinblasig siedete. Beim Erkalten war er erstarrt in eine amorphe, glänzende, harte Masse von muschligem Bruch. Da die Salicylsäure besser auf anderem Wege gewonnen werden konnte, wurde sie hier gänzlich ausser Acht gelassen und vornehmlich auf das Saliretin Rücksicht genommen. Die ganze Masse wurde in Kali gelöst und durch Schwefelsäure gefällt. Mit dem ausgewaschenen Niederschlag, der aber noch stark gebräunt war, wurden die Reactionen vorgenommen. Er war in Wasser und Ammoniak unlöslich, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, leicht löslich in Kali, Alkohol und Aether und in concentrirter Essigsäure.

Aus der Lösung in Kali wurde er durch Säure als Gallerte gefällt, aus seinen Lösungen in Schwefelsäure und Essigsäure durch Wasser. Es ist hierdurch das Saliretin als Umwandlungsproduct des Saligenins eben so deutlich nachgewiesen, als das letztere. Und es ist nun auch klar, warum die in den Retortenrückstand zurückgefallenen Schuppen nicht mehr zur Sublimation zu bringen waren, da der Retortenrückstand eine Temperatur von 150 hatte, und bei dieser Temperatur das Saligenin sich unter Ausscheidung von 2 At. Wasser in Saliretin umwandelt.

3. Das Destillat.

Die ersten Portionen des Destillats waren von neutraler Reaction, die letzten sauer. Die verschiedenen Destillate wurden zusammengegossen und durch wiederholte Destillation gereinigt. Auch jetzt wieder waren die ersten Portionen des Destillates neutral, die letzten sauer.*) Diejenige Portion, welche die reinste schien, war ein schwach braun gefärbtes ölartiges Liquidum und zeigte nachstehende Eigenschaften: Reaction auf Lakmus neutral; Siedepunkt = 182; spec. Gew. = 1,059; Geruch creosotartig; Geschmack brennend scharf und ätzend, die Haut angreifend; von Salpetersäure wurde es sehr heftig angegriffen unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffoxyd; concentrirte Schwefelsäure röthete es in der Kälte; Jod löste sich leicht darin auf ohne Explosion, selbst bei Anwendung von Wärme; durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und chlorsaurem Kali bildete sich daraus Chloranil. Die wässrige Lösung wurde von Eisenchlorid gebläut. Auf Thiere wirkte es ausserordentlich giftig; ein Kaninchen, dem 10 Tropfen beigebracht wurden, starb unter heftigen Zuckungen nach 3 Minuten; das Oel bestand aus Carbolsäure.**)

---

*) Die saure Reaction der letzten Destillate mag wohl daher gekommen sein, dass in denselben sich viel Salicylwasserstoff vorfand, der einen um einige Grade höheren Siedepunkt hat, als die Carbolsäure.

**) Dass die früher viel angewandte, in neuester Zeit aber als schlecht erwiesene Reaction auf Carbolsäure mittels eines in Salzsäure getauchten Fichtenspahns sehr leicht zu Täuschungen führen könne, davon hatte auch ich mich zu überzeugen Gelegenheit. Ich nahm aus einem und demselben Stück Fichtenholz 3 Spähne, tauchte sie alle 3 in Salzsäure und brachte dann auf den einen einige Tropfen des zu untersuchenden Oels, auf den zweiten einige Tropfen reiner Carbolsäure, während der

Es war somit durch den Versuch der Destillation gelungen, zwei Stoffe, Saligenin und Carbolsäure, aufzufinden. die bei dem ersten Versuch entweder übersehen wurden, oder die vielleicht bei der Destillation erst künstlich entstanden waren. Dass das Saliretin jedenfalls erst bei der Destillation sich aus dem Saligenin gebildet hatte, mag sogleich hier erwähnt sein.

Es stand nun noch eine, freilich nur ziemlich geringe, Quantität frischen ätherischen Extractes zu Gebot, in welchem bei Vermeidung der Destillation dieselben Stoffe nachgewiesen werden mussten.

Diese letzten Portionen des ätherischen Extracts zeigten viel grössere Neigung zur Krystallisation, als die ersten, welche zur Destillation verwandt worden waren. Der Verdunstungsrückstand bestand zuletzt aus kleinen schuppenförmigen Kryställchen, langen wohl ausgebildeten Nadeln und einem rothbraunen Oel. Der ganze Rückstand hatte einen intensiven Geruch nach Salicylwasserstoff.

Die schuppenförmigen Krystalle waren zuerst auskrystallisirt, färbten sich mit Eisenchlorid schön blau und schmolzen bei 100, bestanden also aus Saligenin. Die langen prachtvoll ausgebildeten Prismen erwiesen sich zur Evidenz als (freie) Salicylsäure und ebenso das Oel als Salicylwasserstoff. Saliretin war nicht vorhanden. Wenn aber die Carbolsäure, welche ich durch Destillation erhalten hatte, nicht bloss ein durch diese Operation herbeigeführtes Zersetzungsproduct war, so musste auch diese noch aufgefunden werden. Durch den Geruch war sie nicht zu erkennen, da entschieden der des Salicylwasserstoffs vorwog. Bei Vermeidung der Destillation schien nun die Carbolsäure fast allein auf physiologischem Wege diagnosticirt werden zu können, dadurch, dass ich die ganze Menge des Oels einem Hunde eingab, und beobachtete, ob giftige Zufälle einträten. Aber ich glaubte, dass ich bei einer Temperatur von 110 vor Zersetzung sicher sein dürfe und versuchte deshalb eine Trennung nochmals durch Destillation, bei der die Temperatur nicht über 110 stieg. Zuerst zeigte das Destillat noch den Geruch des Salicyl-

---

dritte bloss mit Salzsäure benetzt blieb. Nach 24 Stunden war der bloss mit Salzsäure benetzte Spahn von allen dreien am schönsten blau gefärbt.

wasserstoffs, der aber bald durch einen halb an Fermentole, halb an Creosot erinnernden Geruch verdrängt wurde. Nach beendigter Operation hatte dieser Geruch auch innerhalb der Retorte den des Salicylwasserstoffs vollkommen verdrängt, während doch im Gegentheil der Geruch des Salicylwasserstoffs innerhalb der Retorte hätte reiner werden müssen, wenn die Carbolsäure nur wegen ihres etwas niederern Siedepunktes eher übergegangen gewesen wäre.

Um aber auch den Versuch mit dem Hunde nicht zu unterlassen, nahm ich noch eine Drachme Salicin, sammelte den Harn und gab die wässrige Lösung des alkoholischen Extracts einem einjährigen kleinen Hund. Derselbe blieb auf diese Gabe vollkommen gesund.

Es scheint daher aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass in dem menschlichen Organismus Carbolsäure aus dem Salicin sich *nicht* bildet. Es ist allerdings in hohem Grade auffallend, dass schon bei 110 eine Zersetzung des Saligenins in Carbolsäure statt finden soll und es wäre immer noch möglich, dass eine geringe Spur Carbolsäure dennoch präformirt im Harn vorkomme: jedenfalls aber waren die Hauptmengen, die bei diesen Versuchen erhalten wurden, ein künstliches Zersetzungsproduct, welches durch Mitwirkung extractiver Harnmaterien schon bei so niederer Temperatur gebildet wird.

War nun die Carbolsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit nur als ein künstliches Zersetzungsproduct zu betrachten, so musste auch von dem Saligenin erst noch bestimmter erwiesen werden, dass es präformirt im Harn vorkomme.

Dadurch, dass das Saligenin auch bei Vermeidung des Erhitzens im Verdunstungsrückstande des ätherischen Extracts neben Salicylsäure und Salicylwasserstoff gefunden worden war, war erwiesen, dass es nicht erst in der Retorte sich gebildet hatte; es konnte aber auch vermuthet werden, dass es beim Abdampfen des Harns aus unzersetztem Salicin entstanden war, so wie es vom Harnstoff bekannt ist, dass sich derselbe schon bei 100 theilweise zersetzt.

Gegen diese Vermuthung sprach allerdings sogleich der Mangel allen Zuckers im alkoholischen Extract; es schien aber doch nicht unnöthig, einen directen Versuch in dieser Hinsicht anzustellen. Es wurde daher eine halbe Unze 4 Tage lang mit

Harn abgedampft und der alkoholische Rückstand untersucht. Derselbe gab mit Eisenchlorid keine Spur blauer oder violetter Farbe. Mit diesem Versuche ist zugleich bewiesen, dass auch die beiden andern Zersetzungsproducte des Salicins präformirt im Harn vorkommen müssen.

Die Resultate dieser Untersuchung bestehen also in Folgendem:

1. Das Salicin wird im menschlichen Organismus, wenn es in grossen Dosen gegeben wird, nur theilweise zersetzt, ein Theil geht unverändert wieder mit dem Harn ab.
2. Es erscheint nach Salicingenuss im Harn kein Zucker.
3. Die Zersetzungsproducte des Salicins, welche in den Harn übergehen, sind dreierlei, nämlich Saligenin*), Salicylwasserstoff und Salicylsäure.
4. Ob vom menschlichen Organismus aus Salicin auch Carbolsäure gebildet wird, wie diess im Biberorganismus geschieht, scheint zweifelhaft, oder kann wenigstens nicht mit Gewissheit entschieden werden.

Es fragte sich nun, ob in diesen Resultaten der vermisste Fingerzeig zur Anstellung neuer Versuche in der oben bezeichneten Hinsicht gegeben sei.

Die Umsetzungsproducte des Salicins scheinen zwei heterogenen Vorgängen ihre Entstehung zu verdanken; bei der Bildung des Saligenins musste offenbar ein Fermentationsprocess gewirkt haben, während die salicylige und Salicylsäure auf verschieden

---

*) Nachdem ich in der zweiten Untersuchung das Salicin mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, ersah ich mit Freude aus einer Bemerkung meines Diariums, dass ich diesen Stoff auch schon während der ersten Untersuchung unter den Händen hatte, ihn aber verkannte. Ich hatte einen Theil der wässrigen Lösung des ätherischen Extracts mit neutralem essigsauren Bleioxyd zersetzt, um die Salicylsäure daraus zu entfernen, und den Niederschlag abfiltrirt. Aus dem eingeengten Filtrat setzte sich noch ein Bleisalz ab, das durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung hinterliess einen blättrig krystallinischen Körper, der mit Eisenchlorid sich blau färbte, der aber wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht wurde.

hochgradige Oxydationsprocesse, die auf das Saligenin*) einwirkten, schliessen liessen.

Da Lehmann in neuester Zeit gefunden hat, dass nach Injection von Salicinlösung in die *vena jugularis* von Kaninchen die Zersetzungsproducte des Salicins als Salicylwasserstoff etc. im Harn erscheinen, ist es wahrscheinlich, dass der ganze Process der Salicinumwandlung in der Blutbahn vor sich gehe, und es ist, wenn man nicht in dem einen Winkel des Kreislaufs eine Fermentation, in dem andern eine Oxydation annehmen will, zu vermuthen, dass Saligenin, Salicylwasserstoff und Salicylsäure in Einem Process gebildet werden. Welcher Process giebt aber zugleich Gährungs- und Oxydationsproducte?

Die schönen Untersuchungen von Buchner „über einige neue Gährungs- und Verwesungserscheinungen“**) versprachen erwünschte Aufklärung zu bieten.

Buchner hatte gefunden, dass die Zersetzung des Taurins in schweflige Säure, Aldehyd oder dessen Elemente und Ammoniak, wie dieselbe von Redtenbacher durch Behandlung mit schmelzendem Alkali hervorgebracht wurde, auch durch Gährung in Gegenwart einer alkalischen Basis zu erreichen sei. Nur gelang es Anfangs nicht, die Essigsäure, in die das Aldehyd sich umgewandelt haben musste, in entsprechender Menge unter den Gährungsproducten aufzufinden. Diess Verhältniss klärte sich aber bald dadurch auf, dass Buchner fand, essigsaure und andere pflanzensaure Salze werden im genannten Gährungsprocess in ihre entsprechenden Carbonate übergeführt; essigsaures und oxalsaures Alkali unmittelbar, während der Umwandlung des citronen-weinstein- und bernsteinsauren Salzes erst die Bildung einfacherer Säuren vorausgeht.

Hier finden sich also Fermentation und Oxydation als Glieder eines und desselben fortlaufenden Processes vereint, und geben so die Producte einer „Gährungsverwesung“. Schon Buchner

*) Da W. und Fr. gefunden haben, dass nach dem Genuss von salicyliger Säure keine Salicylsäure im Harn erscheint, so scheint die Bildung der letzteren directer Umwandlung des Saligenins zugeschrieben werden zu müssen.

**) Buchner. Münchner gelehrte Anzeigen. Febr. 1851, Nr. 19 und d. Journ. LII, 473.

hatte ausgesprochen, dass die Umwandlung der pflanzensauren Salze in kohlensaure, wie er sie durch den Gährungsprocess hervorgerufen hatte, an das Verhalten der pflanzensauren Salze im Thierorganismus erinnere. Die Umwandlung des Salicins im Organismus schien auf denselben Process hinzudeuten.

So war der Weg zu neuen Experimenten gegeben. Es musste versucht werden, Salicin, Harnsäure, Rhodallin,*) Gerbsäure, Amygdalin in Gegenwart einer alkalischen Basis zu versetzen, ob die entstehenden Umsetzungsproducte dieser Stoffe Uebereinstimmung mit den im Organismus gebildeten zeigten.

Da diesen Versuchen aber der Zeit nach erst ein anderer vorausging, mag dieser auch hier nun vorher erwähnt sein.

Verhalten des Indigo im Organismus.

Der Indigo wird bekanntlich durch einen Gährungsact nur in Gegenwart von Alkalien in sein lösliches Chromogen übergeführt, während er ausser als Chromogen nur in concentrirter Schwefelsäure löslich ist. Konnte daher bewiesen werden, dass Indigo in den Harn übergehe, so war es nur denkbar, dass er im Darmcanal in Chromogen übergeführt und dadurch resorptionsfähig geworden sei, woraus man dann weiter mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das wirkliche Bestehen eines durch Alkalien modificirten Gährungsprocesses im Organismus schliessen konnte. Freilich war es nicht mit Bestimmtheit zu erwarten, dass der Versuch mit Indigo ein entscheidendes Resultat geben werde, da Lehmann die schon erwähnte Erfahrung gemacht hat, dass Salicin, auch wenn man es ins Blut injicirt, als Salicylwasserstoff etc. im Harn erscheint, und es wohl denkbar war, dass der ganze Umwandlungsprocess sich allein auf die Blutbahn beschränke.

Dass Indigo aber wirklich in den Harn übergehe, dafür sprachen schon einige ältere Beobachtungen**), und ich wurde eigentlich erst durch diese aufmerksam gemacht.

---

*) Leider musste der Versuch mit Rhodallin wegen Mangel an Material bis jetzt noch unterlassen werden.

**) Pereira's Heilmittellehre, bearbeitet von R. Buchheim. II. Bd. S. 651. Roth. *Dies. inaug. de Indico 1834. Berol. u. Brit. and foreign. med. rev. Vol. II. p. 244.*

Es wurden 6 Grm. Indigo mit Syrup zusammengerührt und so in zwei Dosen innerhalb 3 Stunden genommen.

Der einige Stunden nach dem Nehmen der letzten Dose gelassene Harn zeigte noch sehr wenig Abweichendes in der Farbe, wohl aber der nach 12 Stunden, und am stärksten der nach 18—24 Stunden gelassene. Die Farbe war nun ein schmuziges Grünlichviolett. Unter dem Microscop waren schon jetzt, wenn auch sehr selten, einzelne blauschwarze Moleküle nachzuweisen. Der gesammelte Harn wurde in einem weiten Becherglase an der freien Lufl stehen gelassen.

Nach einigen Tagen hatte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein schmaler blauer Ring an den Gefässwandungen abgesetzt; nach 4 Wochen, innerhalb welcher eine mässige Verdunstung stattgefunden hatte, war dieser blaue Ring über dem Niveau der verdunstenden Flüssigkeit zu einer Breite von 3—4 Linien angewachsen. Das Indigblau konnte nun auch mittelst chemischer Reagentien nachgewiesen werden; unter dem Microscop zeigte es sich theils in freiabgelagerten grösseren Massen, theils hatte es sich auf den Tripelphosphatkrystallen an allen Ecken, Kanten, oft auch auf den Flächen in sehr kleinen Molekülen niedergeschlagen, so dass nun viele dieser Krystalle über und über schön blau gefärbt waren.

Diese Abscheidung des Indigblau war offenbar erst unter Einwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre allmählich erfolgt, so dass angenommen werden musste, es sei dasselbe als Chromogen von den Nieren ausgeschieden worden. Die Farbe des frischgelassenen Harns mag daraus zu erklären sein, dass in der schwach sauer reagirenden Flüssigkeit geringe Spuren Chromogen schon innerhalb der Blase sich wieder oxydirt hatten; zum grösseren Theil aber rührte wohl dieselbe von mit übergegangenem Indigbraun her. Was den Ort der Umwandlung

*) Nachdem ich eben den Indigo mit voller Gewissheit nachgewiesen hatte, kam mir eine Arbeit von V. Kletzinsky. Wien med. Wochenschr. 34, 1851 zu Gesicht, bei welcher gerade die entgegengesetzten Resultate erhalten wurden. Kletzinsky sagt, dass Indigo in keiner Anwendungsweise in den Harn übergehe, nur der schwefelsaure Indig schiene in das Blut aufgenommen zu werden. Diesem Satze kann ich nur ganz einfach den meinigen gegenübersetzen, dass Indigo in den Harn übergeht.

anbetrifft, so scheint aus dem Umstande, dass der Urin erst nach etwa 18 Stunden eine intensivere Farbenänderung zeigte, hervorzugehen, dass derselbe in den tieferen Theilen des Darmcanals gelegen ist; ein Verhältniss, das mit dem Umstande übereinstimmt, dass nur die unteren Partieen des Darmrohrs alkalische Reaction zeigen. Nachdem so durch den Beweis, dass der Indigo in den Harn übergeht, der aufgestellten Vermuthung eine neue Stütze gegeben schien, wurden mit um so gespannterer Erwartung die Gährungsversuche eingeleitet.

Diese Versuche wurden sämmtlich unter gleichen Verhältnissen angestellt, das heisst, der in Gährung zu versetzende Körper wurde in vielem Wasser möglichst gelöst, der Flüssigkeit eine hinreichende Menge doppeltkohlensaures Natron zugesetzt, und das Ganze unter offenem Luftzutritt bei einer fast vollkommen constanten Temperatur von 17° durch Bierhefe in Gährung versetzt. Mit nachstehender Beschreibung der einzelnen Versuche soll aber durchaus nicht das chemische Detail des Processes in genügender Vollständigkeit gegeben sein; im Gegentheil bin ich mir allenthalben der grössten Lücken bewusst. Vom rein physiologischen Standpunkte ausgehend, lag es mir aber einstweilen nur daran, festzustellen, ob die gesuchte Analogie zwischen den Wirkungen des lebenden Thierorganismus und denen eines durch Alkalien modificirten Gährungsactes wirklich bestände; es wurde daher unter den Gährungsproducten vornehmlich bloss auf diejenigen Stoffe Rücksicht genommen, von denen es bekannt ist, dass sie im Thierkörper gebildet werden.

Gährungsversuch mit Salicin.

Eine Unze Salicin war in Wasser gelöst, mit doppeltkohlensaurem Natron versetzt und durch Bierhefe in Gährung gebracht worden. Nach einigen Tagen begann die Zersetzung, nach drei Wochen war kein Salicin in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen. Es entwickelte sich ein aromatischer Geruch; mit Eisenchlorid gab die Lösung eine blaue Farbe. In vier Wochen wurde die Farbe, welche auf Zusatz von Eisenchlorid entstand, etwas mehr violett, während auf Zusatz von etwas Säure sich intensiver Salicylwasserstoffgeruch entwickelte. Nach sechs Wochen wurden die entstandenen Gährungsproducte genauer untersucht und ge-

funden, dass Saligenin und Salicylwasserstoff aus dem Salicin sich gebildet hatten; es gelang aber nicht, Salicylsäure daneben nachzuweisen.

Gährungsversuch mit Harnsäure.

Dass die Harnsäure ein gährungsfähiger Körper sei, konnte man seit langer Zeit annehmen, da man wusste, dass die zuerst bei der sauren Harngährung ausgeschiedenen Harnsäurekrystalle bei Eintritt der alkalischen Gährung allmählich wieder verschwinden. Zum Versuch wurden 3 Grammen harnsaures Natron angewandt. Nach drei Wochen war noch keine Spur von Zersetzung zu bemerken; da die Temperatur von 17° etwas zu niedrig schien, wurde nun die Flüssigkeit einer constanten Wärme von 32° in der Brütmaschine ausgesetzt und fleissig umgerührt. Schon nach einigen Tagen trat hierauf deutlich Zersetzung ein und es gelang bald, in der Flüssigkeit Oxalsäure *) und Harnstoff aufzufinden, während sich kohlensaures Ammoniak in reichlicher Menge verflüchtigte.

Gährungsversuch mit Gerbsäure.

Die Gerbsäure verwandelte sich unter den gleichen Bedingungen wie das Salicin in kurzer Zeit in Gallussäure und huminartige Stoffe. Obgleich aber zuletzt acht Tage hindurch, wie bei der Harnsäure, eine Temperatur von 32° angewandt worden war, konnte doch Brenzgallussäure unter den Zersetzungsproducten nicht aufgefunden werden.

Gährungsversuch mit Amygdalin.

Der Versuch mit Amygdalin bot besonderes Interesse dar. Auf den Mangel von Blausäuresymptomen nach Amygdalingenuss hatten Wöhler und Frerichs ihren Schluss gegründet, dass im Thierorganismus keine Substanz sein könne, die wie ein Ferment wirke; und dennoch schien aus den Zersetzungsproduc-

*) Lehmann macht (physiol. Chem. Bd. II. S. 404) darauf aufmerksam, dass in der Harngährung oxalsaurer Kalk gebildet zu werden scheine; wahrscheinlich hängt dabei das Auftreten von Oxalsäure mit Zersetzung von Harnsäure zusammen; überhaupt dürfte vielleicht die oben geschilderte Zersetzung der Harnsäure für die ganze Theorie der Harngährung noch wichtig werden.

ten des Salicins und dem Uebergang des Indigs in den Harn hervorzugehen, dass eine freilich durch Alkalien sehr modificirte Fermentwirkung im Organismus stattfände. Der Versuch mit Amygdalin musste entscheiden, ob diese Hypothese richtig sein könne; dieselbe musste nothwendig fallen, wenn in dem durch Ferment und doppeltkohlensaures Natron bedingten Processe, wie bei einfacher Einwirkung des Emulsins, Blausäure unter den Zersetzungsproducten des Amygdalins nachgewiesen werden konnte.

Nach einigen Tagen entwickelte sich in der Gährungsflüssigkeit blausäureartiger Geruch, ohne dass jedoch eine Spur dieser Säure durch die sonst am meisten gepriesenen Reagentien nachzuweisen gewesen wäre; der Geruch musste daher gebildetem Bittermandelöl zugeschrieben werden. Nach 14 Tagen, innerhalb welcher täglich vergebens auf Blausäure untersucht wurde, war der Geruch nach Bittermandelöl grösstentheils wieder verschwunden, während jetzt grosse Mengen von Ameisensäure nachzuweisen waren. Nach drei Wochen konnte der Process als beendet angesehen werden, da alles Amygdalin zersetzt war. Als Zersetzungsproducte fanden sich nun Ameisensäure, Ammoniak und ein in Alkohol und Aether löslicher krystallinischer Körper; keine Spur von Blausäure.

So schien dieser Gährungsversuch der Annahme, dass dennoch im Organismus eine Fermentwirkung stattfände, wenigstens durchaus nicht zu widersprechen; aber es konnte die Hypothese möglicherweise ihre beste Unterstützung finden, wenn es jetzt gelang, nachzuweisen, dass auch im lebenden Thierkörper, wie diess auf künstlichem Wege geschehen war, Ameisensäure als Zersetzungsproduct des Amygdalins sich bilde.

Umwandlung des Amygdalins im Organismus.

Einem Kaninchen wurden 5 Grm. Amygdalin mit etwas Milch in den Magen gespritzt. Diese grosse Quantität wurde desshalb angewandt, weil zu erwarten war, dass, wenn wirklich im Organismus Ameisensäure sich bilde, diese oxydable Säure auch sehr schnell wieder in Kohlensäure übergeführt werden würde, was durch eine grosse Dose Amygdalin sich vermeiden zu lassen schien.

Der nach dieser Dose gelassene Harn reagirte sehr schwach aber deutlich sauer und es liessen sich darin aufs Bestimmteste grosse Mengen von Ameisensäure nachweisen.

Wenn wir nun die ganze Reihe dieser Versuche überblikken, so scheint daraus eine auffallende Uebereinstimmung zwischen den Wirkungen eines Fermentes in Gegenwart alkalischer Basen und den Wirkungen des thierischen Organismus hervorzugehen.

Es fragt sich aber, ob diese Uebereinstimmung uns dazu berechtigt, den im Laboratorium eingeleiteten Vorgang als einen im Thierorganismus wirklich bestehenden anzusprechen; ob dieser Process, welcher aus Harnsäure neben Anderem Oxalsäure und Harnstoff, aus Salicin Saligenin und Salicylwasserstoff entstehen lässt, welcher neutrale pflanzensaure Salze in kohlensaure oxydirt, Indigo in Indigochromogen überführt, Amygdalin so zersetzt, dass keine Blausäure sondern Ameisensäure und Ammoniak gebildet wird, ob dieser Process jenen vitalen Vorgängen zu Grunde liegen kann, durch welche im thierischen Organismus mit den gleichen Stoffen dieselben Umwandlungen hervorgebracht werden.

Betrachten wir zuerst das, was gegen die *Möglichkeit*, dass die mit einander verglichenen Processe in und ausserhalb des Organismus identisch seien, zu sprechen scheint.

Der Organismus bildet aus Salicin neben Saligenin und Salicylwasserstoff auch Salicylsäure, und aus Gerbsäure neben Gallussäure und Huminstoffen Brenzgallussäure; unter den Gährungsproducten des Salicins wurde aber weder Salicylsäure, noch unter denen der Gerbsäure Brenzgallussäure aufgefunden.

Diese Thatsachen scheinen jedoch jene Möglichkeit (und um diese allein handelt es sich hier) nicht umstossen zu können. Es scheint ein hinreichender Grund für den Unterschied der Zersetzungsproducte in dem Umstand geboten zu sein, dass in dem künstlich eingeleiteten Vorgang nur ein Fäulnissprocess (Liebig) stattfindet, bei welchem der Sauerstoffzutritt mindestens sehr gering ist, während im Blute gewissermassen verdichteter Sauerstoff auf die Stoffe einwirkt, so dass also die Entstehung höherer Oxydationsstufen hieraus erklärt werden dürfte.

Einen anderen Einwurf könnte man aus der verschiedenen Zeitdauer ableiten, innerhalb welcher die beiden Processe ablaufen. Der Organismus bringt im Blute nach wenigen Stunden die Umsetzungen hervor, welche der künstlich eingeleitete Process erst nach Wochen zu liefern im Stande ist. Es lassen sich aber eine Menge Gründe anführen, welche trotz dem Bestehen desselben Processes so grosse Zeitunterschiede in dem Eintreten der Wirkungen bedingen können. Die höhere Temperatur des Blutes, die immerwährende Bewegung und besonders der in den Capillaren hervorgebrachte innigste Contact der auf einander wirkenden Moleküle genügen, wie es scheint, zu einer unerkünstelten Erklärung, warum der Process, wenn er im Organismus stattfindet, so viel schneller zum Ziele führen könne.

Für die Möglichkeit aber, dass beide Processe identisch seien, scheinen sich mehrere Thatsachen anführen zu lassen.

Wir haben im Auge zu behalten, dass wir angewiesen sind, den bezeichneten Vorgang in zwei verschiedenen Wegen des thierischen Organismus zu vermuthen, im Blute und in gewissen Theilen des Darmcanals.

Die tieferen Theile des Darmcanals bieten nun, so scheint es, alle Bedingungen zur Entstehung eines Processes, der durch die Zersetzung organischer Materie und die Gegenwart von Alkalien eingeleitet wird. Eben so wenig kann *a priori* der Gedanke befremden, dass auch in der Blutbahn ein ähnlicher Vorgang stattfindet. Wenn man früher sich dahin aussprach, dass der Organismus in dem einen Fall wie Bleisuperoxyd wirke, in einem andern wie ein Gemisch aus Chromsäure und Schwefelsäure etc., so konnte allerdings mit einem solchen Ausspruch nichts als eine blosse Analogie gemeint sein; dass aber in der Blutbahn in Wirklichkeit ein Process wie der, auf welchen unsere Versuche uns leiteten, stattfinden könne, dürfte wohl kaum geleugnet werden. Wir wissen, dass im Blute unaufhörliche Umwandlungen vor sich gehen, dass in dem immerwährenden Wechsel in Neu- und Rückbildung der chemischen Substrate des Organismus die Atome und Atomgruppen derselben in nie endender Bewegung begriffen sind: kann es unter solchen Verhältnissen nicht gedacht werden, dass diese Bewegung in den Molekülen der thierischen Stoffe auch den Molekülgruppen frem-

der, im Blute kreisender Substanzen, fermentartig den Anstoss gebe, zu eigener Bewegung und Umsetzung?

Uebrigens scheint sogar der Annahme eines besonderen Fermentes, von dessen Gegenwart möglicherweise die vorhin als primitiv angenommenen Stoffbewegungen in den chemischen Substraten des Organismus selbst abhängen, kein directer Widerspruch mit anderweitigen Erfahrungen entgegenzustehen. Wenn aber überhaupt die Möglichkeit einer Fermentwirkung im Blute zugegeben werden muss, so scheint dieselbe, gesetzt, sie findet wirklich Statt, bei dem ansehnlichen Gehalt des Serums an Alkalien, unter denen neben anderen Natronverbindungen auch einfach- und doppeltkohlensaures Natron nachgewiesen wurde*), fast nothwendig in jenen Process umgewandelt werden zu müssen, den wir oben bei der künstlichen Zersetzung des Amygdalins, der Harnsäure etc. beobachteten.

So viel über die Möglichkeit, dass die beiden Processe in und ausserhalb des Organismus identisch seien. Die Frage, wie viel Wahrscheinlichkeit für diese Identität der Processe vorhanden sei, welche Folgerungen für die Theorie des gesammten thierischen Stoffwechsels aus den angeführten Versuchen sich ergeben und in wie weit diese Folgerungen mit den bisherigen Ansichten sich vereinigen lassen, das Alles bleibt wohl am besten jetzt noch ausserhalb der Discussion.

Ein sicheres Resultat lässt sich keinesfalls schon ableiten, dazu ist die Versuchsreihe noch viel zu klein. Es wurde versucht, zu zeigen, dass der Oxydationsprocess im Blute nach den vorliegenden Experimenten auf einen Process, der durch Ferment und alkalische Basen bedingt sei, gedeutet werden könne, und dass die Reduction des Indigs auf das Bestehen desselben Processes im Darme hinzuweisen scheine. Bestimmteres zu behaupten, möchte nicht mehr verantwortet werden können.

Es genügt, die gewonnenen Thatsachen hier zusammengestellt zu haben. Mögen sie tüchtigeren Männern den Anstoss zu neuen Untersuchungen geben!

*) Lehmann. A. a. O. I, 447.

II.

Ueber einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren.

Von

J. Pelouze.

(*Compt. rend. tom. XXXIV, 377.*)

Die Beeren von *Sorbus aucuparia* enthalten unter andern Substanzen, Aepfelsäure, zweifach äpfelsauren Kalk und Krümelzucker. Die sehr saure Beschaffenheit dieser Früchte lässt darin keinen Rohrzucker vermuthen. Der ausgepresste Saft der Vogelbeeren geht bald in Gährung über und erzeugt eine weinartige Flüssigkeit von sehr saurem und wenig angenehmen Geschmack, welche den Cider in einigen Gegenden ersetzt.

Die Versuche von Piria über die Umwandlung des Asparagins oder Malamids in bernsteinsaures Ammoniak, die von Dessaignes über die Umwandlung der freien oder an Kalk gebundenen Aepfelsäure in Bernsteinsäure liessen mich vermuthen, dass man letztere Säure leicht durch Einwirkung der Luft auf den Saft der Vogelbeeren erhalten könne. Ich habe mich in meiner Erwartung getäuscht; ich fand in jenem Safte keine Bernsteinsäure, nachdem ich ihn länger als ein Jahr der Luft ausgesetzt hatte; ich fand aber darin einen zuckerartigen Stoff, welchen ich jetzt beschreiben werde, und den ich als *Sorbin* bezeichne.

Darstellung des Sorbins.

Die gegen Ende September gesammelten Vogelbeeren werden zerquetscht und ausgepresst. Der Saft wird dreizehn bis vierzehn Monate in Porcellanschalen sich selbst überlassen. Es bilden sich zu verschiedenen Malen Absätze und Vegetationen, welche nicht untersucht wurden. Die Flüssigkeit, welche sich von selbst geklärt hatte, wurde abgegossen, dann bei gelinder Wärme bis zur dicken Syrupsconsistenz verdampft. Dieser Syrup schied dunkelbraune Krystalle aus, welche nach zweimaliger Behandlung mit Kohle vollkommen farblos wurden. Allmählliche Concentra-

tionen der nämlichen Sirupe lieferten neue Mengen des Stoffes, dessen Reinigung eben so leicht wie die der ersten Krystalle war. Durch einen Unfall verlor ich eine ziemlich grosse Menge fast reines Sorbin, durch welches ich diese Arbeit ausführlicher hätte machen können. Ich werde aber nächsten Herbst auf diesen Gegenstand zurückkommen und vergleichungsweise die Zusammensetzung der Vogelbeeren vor- und nach dem Aussetzen an die Luft untersuchen, um meine Arbeit zu vervollständigen und zu erforschen, ob das Sorbin in den Früchten fertig gebildet vorkommt oder ob es ein Umsetzungsproduct ist.

Analyse des Sorbins.

Mit vollkommen weissem und durchsichtigen Sorbin, welches nach dem Verbrennen keinen Rückstand hinterliess wurden drei Analysen ausgeführt. Aus ihnen geht mit Gewissheit hervor, dass diese Substanz aus einer gleichen Anzahl von Aequivalenten von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht und folgende procentische Zusammensetzung hat:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,66
Sauerstoff	53,34
	100,00

Cahours und Cloëz, welchen ich eine kleine Menge Sorbin gegeben hatte, haben dasselbe Resultat erhalten. Wegen der Schwierigkeiten, die die Bestimmung der Sättigungscapacität des Sorbins mit sich führt und wegen nicht hinreichender Menge an Material vermochte ich die Formel noch nicht genügend festzustellen.

Wenn eine Auflösung von schwach ammoniakalischem essigsauren Bleioxyd in eine im Ueberschuss vorhandene Lösung von Sorbin gegossen wird, so findet sich kein Blei in der Flüssigkeit, während sich ein weisser, beim Waschen und Trocknen allmählich gelb werdender Niederschlag bildet. Er entwickelt auf 100° erhitzt einen schwachen Geruch nach Caramel; die Veränderung, welche er bei dieser Temperatur erleidet, ist unbedeutend.

Die Analyse dieser Verbindung gab Zahlen, welche zwischen 73,63 und 75,39 variiren. Wird das Mittel 74,5 genommen, so findet man die Menge der organischen Substanz, welche sich

mit 1394,5 oder einem Aequivalent Bleioxyd vereinigt zu 477,3.

Die Formel $4PbO, C_{12}H_9O_9$ scheint mir diejenige zu sein, welche am besten mit den vorhergehenden Zahlen übereinstimmt; sie verlangt 74,4% Bleioxyd. Die directe Analyse des Bleisalzes gab 11,2% Kohlenstoff und 1,48 Wasserstoff. Die Theorie würde 12,1% Kohlenstoff und 1,50 Wasserstoff erfordern.

Hiernach scheint es, dass die Formel des Sorbins $C_{12}H_9O_9$, 3HO oder $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist, und dass seine Verbindung mit Bleioxyd durch $4PbO, C_{12}H_9O_9$ dargestellt wird.

Das Sorbin vereinigt sich mit Kochsalz zu Krystallen, welche unterm Mikroskop cubisch erscheinen. Ich begnüge mich vor der Hand ihre Existenz anzugeben. Das Sorbin enthält kein Krystallisationswasser, und kann bis zum Schmelzen erhitzt werden ohne etwas am Gewicht zu verlieren.

Eigenschaften des Sorbins.

Das Sorbin ist farblos, von entschieden zuckerartigem Geschmack, den man nicht von dem des Rohrzuckers unterscheiden kann. Die Krystalle sind vollkommen durchsichtig, hart, unter den Zähnen wie Kandiszucker knirschend. Seine Dichte ist 1,654 bei 15°. Es sind rechtwinklige Octaëder, welche zum System des geraden rechtwinkligen Prismas gehören. Das Wasser löst fast das doppelte seines Gewichts an Sorbin. Kochender Alkohol löst hingegen nur eine sehr geringe Menge, welche er beim Erkalten in octaëdrischen Krystallen abscheidet, die denen gleichen, welche sich in der wässrigen Lösung erzeugen.

Eine concentrirte Lösung des Sorbins gleicht dem gewöhnlichen Zuckersirup. Ihre Dichte, mit einer nicht ganz reinen Lösung bestimmt, war 1,372 bei 15°. Das Sorbin und der mit Wasser gebildete Sirup sind demnach etwas dichter als der Rohrzucker und der Zuckersirup.

Das in Wasser gelöste und mit Bierhefe versetzte Sorbin, zeigte keine Spur von Gährung, selbst nachdem es 48 Stunden einer Temperatur von 20 bis 30° ausgesetzt gewesen war. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es nicht verändert und nicht gährungsfähig. Ich habe einige Grammen Sorbin mit einer grossen Menge mit der fünf- oder sechsfachen Wassermenge verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde kochen lassen; ich neutralisirte

das Gemisch mit Kreide. Die filtrirte, mit Bierhefe vermischte Auflösung gährte nicht und ich konnte das unveränderte Sorbin wieder daraus darstellen.

Die Unveränderlichkeit des Sorbins durch verdünnte Schwefelsäure wird übrigens durch die Unveränderlichkeit seiner Einwirkung auf das polarisirte Licht bestätigt. Concentrirte Schwefelsäure greift das Sorbin rasch an und färbt es röthlich gelb; bei Anwendung gelinder Wärme verändert sie es in eine schwarze kohlige Masse.

Concentrirte oder mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnte Salpetersäure entwickelt beim Erhitzen mit Sorbin sehr reichliche rothe Dämpfe. Die sehr lebhafte Einwirkung dauert von selbst sehr lange Zeit fort. Das erzeugte Product ist Oxalsäure. Das Sorbin liefert wie der Rohrzucker mehr als die Hälfte seines Gewichtes Oxalsäure, und scheidet sie in schönen farblosen, ganz reinen Krystallen aus. Ich weiss nicht, ob sich bei dieser Reaction ein intermediäres Product, welches der Oxalsäure vorausgeht, bildet.

Eine Auflösung von Sorbin, färbt sich mit Alkalien erhitzt, gelb und entwickelt einen Geruch nach Caramel. Wasser, welches $^1/_{2000}$ Sorbin enthält, wird mit Kali erhitzt noch sehr deutlich gelb. Das Sorbin löst eine sehr beträchtliche Menge Kalk. Die filtrirte Flüssigkeit färbt sich beim Erhitzen gelb, scheidet einen flockigen Niederschlag ab und entwickelt dabei einen deutlichen Caramelgeruch. Baryt verhält sich gegen Sorbin eben so wie der Kalk. Selbst Bleioxyd löst sich in der Wärme im Sorbin, und bildet eine gelbe Lösung von einem Geruch nach gebranntem Zucker. Das Sorbin bringt in basisch-essigsaurem Bleioxyd keine Trübung hervor, bei Gegenwart von Ammoniak bildet sich aber ein weisser Niederschlag. Das Sorbin löst das Kupferoxydhydrat. Die sehr intensiv blaue Auflösung scheidet allmählich rothes Kupferoxydul ab. Das weinsaure Kupferoxyd mit Kali wird durch Sorbin sowohl in der Kälte als in der Wärme reducirt. Das Sorbin verhält sich auf dem Platinblech erhitzt oder auf eine glühende Kohle geworfen, wie gewöhnlicher Zucker, mit welchem er verwechselt werden könnte, denn er schmilzt wie dieser, wird gelb, verbreitet einen starken Geruch nach Caramel und hinterlässt eine voluminöse Kohle.

Wenn das Sorbin vorsichtig erhitzt wird, so entwickelt es schwach saure Wasserdämpfe, und verwandelt sich in eine dunkelrothe Säure, deren Bereitung und Eigenschaften ich sogleich mittheilen werde.

Wird das Sorbin einige Zeit einer Temperatur von 150—180° ausgesetzt, so hinterlässt es einen dunkelrothen Rückstand, welcher hauptsächlich aus dieser neuen Säure besteht. Dieser Rückstand wird in Kali oder Ammoniak gelöst, die Auflösung filtrirt und mit überschüssiger, verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es fallen dadurch reichliche intensivrothe Flocken, welche mit destillirtem Wasser so lange gewaschen werden, bis es kein Chlorkalium oder Chlorammonium mehr enthält. Der Niederschlag wird dann bei 120 bis 150° in einem Luftbad getrocknet. Diese neue Substanz schlage ich vor *Sorbinsäure* zu nennen.

Die Sorbinsäure ist amorph, und so dunkelroth, dass sie schwarz erscheint, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren, reichlich löslich in Kali, Natron und Ammoniak, mit welchen sie sepiaschwarze Auflösungen bildet. Eine Spur von Sorbinsäure genügt um ein alkalisches Wasser deutlich zu färben.

Die auflöslichen Salze des Kalkes, Baryts, der Thonerde, des Eisens, Zinnes, Goldes und Platins bilden in den löslichen Sorbinaten voluminöse, gelbrothe Niederschläge.

Das schwefelsaure Kupferoxyd erzeugt darin einen grüngelben Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Ammoniak mit intensiv grüner Farbe löslich ist.

Die Salze des Kobalts und des Nickels verhalten sich gegen das sorbinsaure Ammoniak verschieden. Die ersteren bilden darin einen ockerbraunen Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Ammoniak löslich ist, während die Salze des Nickels darin einen röthlich braunen Niederschlag erzeugen, welcher in Ammoniak leicht und vollständig mit rother Farbe löslich ist. die der des sorbinsauren Ammoniaks gleicht.

Eine Analyse der Sorbinsäure hat folgende Resultate ergeben:

Kohlenstoff	57,96
Wasserstoff	5,51
Sauerstoff	36,53
	100,00

Das sorbinsaure Bleioxyd enthält

Bleioxyd	51,35
Sorbinsäure	48,65
	100,00

Wenn ich für die Säure die Formel $C_{32}H_{18}O_{15}$ annehme, so würde die des Bleisalzes $3PbO, C_{32}H_{18}O_{15}$ sein.

Ich hatte Herrn Berthelot gebeten, das Rotationsvermögen des Sorbins zu untersuchen. Folgendes ist das Resultat seiner Beobachtungen.

A. Optische Eigenschaften des Sorbin's.

Das Sorbin wirkt auf das polarisirte Licht; in Wasser und in Säuren gelöst lenkt es die Polarisationsebene nach links ab. Sein Rotationsvermögen liegt zwischen dem flüssigen Frucht-Zucker und dem des ebenfalls flüssigen Zuckers, welcher aus diesem letzteren nach der Krystallisation des Traubenzuckers erhalten wird. Unter den krystallisirbaren Zuckerstoffen ist es der erste bekannte, welcher nach links ablenkt.

Folgende verschiedene Beobachtungen habe ich über sein Rotationsvermögen gemacht.

Alle hier bemerkten Bestimmungen sind mit sechs Paaren abwechselnder Beobachtungen gemacht worden.

I. Rotationsvermögen.

Das Rotationsvermögen eines Stoffes ist nach Biot die Ablenkung, welche dieser Stoff der Polarisationsebene eines bestimmten Strahles, z. B. des rothen Strahles, ertheilt, wenn die active Substanz von einer Dicke von 100 Millimeter genommen und auf die Dichte 1 bezogen ist.

Das Rotationsvermögen eines Stoffes wird berechnet nach der Formel:

$$(\alpha)r = \frac{\alpha r}{l \varepsilon d};$$

$(\alpha)r$ ist das Rotationsvermögen auf den rothen Strahl bezogen;

αr die beobachtete Ablenkung

l die Länge der Beobachtungsröhre;

ε das Verhältniss des in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen activen Stoffes;

d die Dichte der Auflösung.

Anwendung.

Ich nahm 1,506 Grm. Sorbin	1,505
Ich löste es in 4,792 Grm. destillirten Wassers	4,792
	6,298

Die Dichte der Auflösung war bei $7^0 = 1{,}104$. Ich beobachtete diese Flüssigkeit in einer Röhre von 213 Millimeter Länge und ich fand die dem rothen Strahl mitgetheilte Ablenkung zu $20{,}17^0$ nach links bei 5^0 Temperatur.

Nach diesen Bestimmungen hat man:

$$\alpha r = - 20{,}17^0 \text{ L}^*)$$
$$l = 2{,}13$$
$$\varepsilon = 0{,}2391$$
$$d = 1{,}104$$

daher

$$(\alpha)r = \frac{\alpha r}{l \varepsilon d} = - 35{,}97^0 \text{ L.}$$

Das Rotationsvermögen des Sorbin's ist demnach gleich $35{,}97^0$ nach links. Das vollständige Studium des Rotationsvermögens würde die Auflösung mehrerer Fragen erfordern, welche ich mittheilen werde; ich habe nur eine beschränkte Menge von Stoff zur Verfügung gehabt, daher die Resultate nur annähernd genau sind.

II. Welches ist die Art und Weise der Zerstreuung, welche das Sorbin auf die Polarisationsebene verschiedener Lichtstrahlen ausübt?

Um auf diese Frage zu antworten, habe ich nach der von Biot angewandten Methode die der Uebergangsfarbe entsprechende Ablenkung beobachtet und habe sie mit der Ablenkung verglichen, welche dem rothen Strahle mitgetheilt wurde unter denselben oben auseinandergesetzten physikalischen Bedingungen und kurze Zeit nachher, um den gleichen Zustand des Himmels zu haben.

Ich fand so:

Ablenkung der Uebergangsfarbe $= - 26{,}19^0$ L.

Nun haben wir bereits

Ablenkung des rothen Strahles $\alpha r = - 20{,}17^0$ L.

*) Links.

Daraus ergiebt sich

$$\frac{\text{Ablenkung der Durchgangsfarbe}}{\text{Ablenkung des rothen Strahles}} = \frac{20{,}17}{26{,}19} = \frac{23{,}1}{30}$$

Diese Zahl ist fast identisch mit $\frac{23}{30}$ der von Biot für den Quarz und den Zucker gefundenen Zahl. Die Art der Dispersion ist demnach fast dieselbe. Bekanntlich beruht auf dieser Thatsache die Anwendung des Saccharimeters.

III. Verändert die Temperatur das Rotationsvermögen des Sorbins?

Ich bestimmte an demselben Tage und in wenigen Minuten Zwischenzeit dieses Rotationsvermögen zuerst bei der umgebenden Temperatur bei 5°, dann bei 17°, indem ich die Röhre, mit welcher ich arbeitete, mit einem mit Wasser von 17° angefüllten Cylinder umgab.

Bei 5° zeigte sich die Uebergangsfarbe = — 26,19° L,
Bei 17° „ „ „ „ = — 27,17° L.

Diese Verschiedenheit scheint zu beweisen, dass das Rotationsvermögen des Sorbins mit der Temperatur variirt, aber sie ist zu gering, um daraus einen bestimmten Schluss ziehen zu können.

IV. Variirt das absolute Rotationsvermögen mit dem Verhältniss des Lösungsmittels?

Die geringe Menge des mir zur Verfügung gestellten Stoffes beschränkte meine Versuche, die diese Frage betreffenden Versuche sind auch weder hinreichend zahlreich noch mannichfaltig um sie zu lösen.

V. Verändern die Säuren das Rotationsvermögen?

Ich nahm 1,485 Grm. Sorbin,	1,485
löste es in 4,059 Grm. Wasser,	4,059
und fügte 0,832 rauchende Chlorwasserstoffsäure hinzu	0,832
	6,376

Das Ganze wurde bis 70° erhitzt und zwischen 65—70° eine Viertelstunde erhalten. Zwei Tage nachher mass ich das Rotationsvermögen der Lösung.

Es sei

$$(\alpha)j = \frac{aj}{l\varepsilon d},$$

$(\alpha)j$, Rotationsvermögen dem gelben Strahl entsprechend,
αj, Ablenkung der Uebergangsfarbe entsprechend;
man hat

$\alpha j = -26{,}27^0$ L bei 5^0,
$l = 2{,}13$.
$\varepsilon = 0{,}2329$ (Verhältniss des activen Stoffes 23,29 p. C.)
$d = 1{,}123$ bei 7^0.
daher

$$(\alpha)j = -47{,}25^0 \text{ L bei } 5^0.$$

Das Rotationsvermögen $(\alpha)j$ der wässrigen 23,91 p. C. Sorbin enthaltenden Lösung war bei 5^0 $46{,}58^0$.

Die Säure hat demnach nicht bemerklich die Wirkung des Sorbins verändert.

Das Vorkommen eines eigenthümlichen Zuckerstoffes in den Vogelbeeren kann nicht eine isolirte Thatsache sein. Ohne Zweifel wird man das Sorbin in den sauren und zuckerigen Früchten der übrigen Pflanzen der nämlichen Familie finden. Vielleicht ergiebt sich auch, dass diese neue Substanz bisweilen die Ursache des zuckerartigen Geschmackes ist, welche Flüssigkeiten, die die weinige Gährung erlitten haben, besitzen, und in denen man bisher die Ursache dieses Geschmacks in einem Ueberschuss des Zuckers im Verhältniss zum Ferment suchte.

Das Sorbin ist interessant wegen seiner Zusammensetzung, der Schönheit und Regelmässigkeit seiner Krystalle, seiner Einwirkung auf das polarisirte Licht, wegen seiner grossen Analogie mit den eigentlichen Zuckerarten, von denen es sich indessen dadurch unterscheidet, dass es nicht der geistigen Gährung fähig ist. Sein rein und stark zuckerartiger Geschmack, seine reducirende Wirkung auf die Kupfersalze bei Gegenwart von Alkalien, sein Gelbwerden durch lösliche Basen, zeigen, welchen Irrthum man begehen würde, wenn man ausschliesslich wegen dieser drei Charactere auf die Gegenwart von Krümelzucker in einer Flüssigkeit schliessen wollte. Man ersieht hieraus, dass die characteristischte und die sicherste Eigenschaft eines Zuckers in der Umwandlung in Alkohol und Kohlensäure unter dem Einfluss der Fermente und der Bierhefe liegt. Ferner lehren uns die vorher-

gehenden Beobachtungen, wie nützlich es für die Wissenschaft ist, die Methoden der Erkennung und Bestimmung einer Substanz zu verändern und zu vervielfältigen. Man ersieht in der That, dass es nicht möglich sein würde, das Verhältniss von Krümelzucker in einer Sorbin enthaltenden Mischung durch weinsaures Kupferoxyd und Kali zu bestimmen.

Ich begnüge mich mit diesen Beobachtungen über das Sorbin. Das, was ich darüber gesagt habe, genügt zu zeigen, dass es in die grosse Categorie der neutralen Substanzen, wie Zucker, Gummi, Milchzucker, Stärkemehl, Cellulose, Inosit gehört. Die letztere, von Scheerer im Muskelfleisch nachgewiesene Substanz besitzt einen zuckerartigen Geschmack wie das Sorbin, und ist wie dieses leicht krystallisirbar; sie hat bei 100° getrocknet die nämliche Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist aber bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrat ($C_{12}H_{16}O_{16}$). Concentrirtes Kali färbt sie nicht, sie reducirt das Kupferoxyd nicht.

Krümelzucker bei 100° getrocknet, der Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur, haben auch dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Sorbin, aber sie unterscheiden sich von ihm durch zahlreiche Eigenschaften, welche keine Verwechselung zulassen.

III.

Zusammensetzusg des krystallisirten halbarsensauren Natrons.

Von

Prof. Dr. ***R. Fresenius*** in Wiesbaden.

Dieses Salz, welches in seiner Krystallform völlig mit dem gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natron (PO_5, 2NaO, HO + 24 aq.) übereinstimmt, ist in Betreff seines Wassergehaltes von Mitscherlich untersucht worden (vergl. L. Gmelin, Hdb. d. Chem. 2. 720). Derselbe fand darin 55,81 p. C. Wasser, entsprechend der Formel AsO_5, 2NaO, HO + 24 aq., welche 55,99 p. C. verlangt.

Später gab Setterberg (Berzel. J.-B. 26. 206) an, dass

das bei 0° krystallisirte Salz 27 Aeq. Wasser enthalte, das bei etwas höherer Temperatur angeschossene dagegen 25 Aeq.

Neuerdings ist P. Kotschoubey (J. f. pr. Chem. 49, 185) zu demselben Resultate gelangt wie Setterberg, er fand nämlich ebenfalls in dem bei 0° krystallisirten Salze 27 Aeq. Wasser.

Ich bemerke jedoch dabei ausdrücklich, dass Kotschoubey nicht den Wassergehalt direct bestimmte, sondern lediglich den Gehalt an Arsensäure und zwar mittelst einer Methode, gegen deren Genauigkeit mannigfache Bedenken erhoben werden können.

Nachdem nun R. F. Marchand (J. f. pr. Chem. 46. 172) nachgewiesen hatte, dass der Wassergehalt des bei 0° angeschossenen gewöhnlichen phosphorsauren Natrons nicht mehr betrage, als der des bei etwas höherer Temperatur krystallisirten (nämlich immer nur 25 Aeq.), war es nicht uninteressant, mit Gewissheit festzustellen, ob denn das arsensaure Natron in der That in dieser Hinsicht ein abweichendes Verhalten zeige.

Ich veranlasste desshalb einen meiner Schüler — Herrn Fränkel von Elberfeld — darüber einige Versuche anzustellen, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

Zunächst wurde das Salz dargestellt, indem zu einer wässrigen Lösung von Arsensäure kohlensaures Natron in geringem Ueberschuss gesetzt und die eingeengte Lösung erkalten gelassen wurde. Die abgewaschenen Krystalle krystallisirte man mehrmals um, bis denselben keine Spur von kohlensaurem Natron mehr anhing. Die Temperatur bei diesen Krystallisationen betrug einige Grade über 0.

Die Krystalle wurden wiederholt gerieben und zwischen Fliesspapier gepresst, bis alles anhängende Wasser entfernt war, sodann analysirt, wobei man zugleich darauf Rücksicht nahm, die Resultate zu vergleichen, welche verschiedene Methoden, die Arsensäure zu bestimmen, gaben.

a. Bestimmung des Wassers.

1,2352 Substanz verloren, in einem Platintiegel anfangs bei 100°, zuletzt in Rothgluth bis zum Schmelzen erhitzt, 0,6900 Wasser, gleich 55,86 p. C.

b. Bestimmung der Arsensäure.

α. *Als arsensaures Eisenoxyd,* nach der Berthier'schen Methode.

0,4850 Grm. Substanz wurden in Wasser und etwas Salzsäure gelöst und mit 46,485 Grm. einer Eisenchloridlösung versetzt, welche 0,983 p. C. Eisenoxyd enthielt. Man fällte nun mit Ammon, süsste den Niederschlag aufs beste aus, trocknete, glühte und wog. Der Niederschlag betrug 0,5985 Grm. Zieht man hiervon das dem zugesetzten Eisenchlorid entsprechende Oxyd mit 0,4600 Grm. ab, so bleibt 0,1385 Arsensäure = 28,55 p. C.

β) *Als Arsensulfür* (siehe meine Anleit. zur quant. Anal. 2te Aufl. pag. 192).

0,7060 Grm. Substanz gaben 0,2170 Grm. bei 100° getrockneten Arsensulfürs, entsprechend 0,2028 Arsensäure, gleich 28,73 p. C.

γ) *Als arsensaure Ammon-Magnesia* (siehe H. Rose, II, 387).

0,7750 Grm. Substanz gaben 0,3665 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia (bei 100° getrocknet = AsO_5, $2MgO, NH_4O$ + aq.) gleich 0,2217 Arsensäure = 28,61 p. C.

c. Bestimmung des Natrons.

Das Filtrat von b. α. wurde abgedampft, der Salmiak durch vorsichtiges Glühen verjagt und das zurückbleibende Chlornatrium gewogen.

Von 0,4850 Grm. Substanz wurden erhalten 0,1428 Chlornatrium = 0,07569 Natron = 15,60 p. C.

Zusammenstellung:

		Berechnet.	Gefunden.		
			α	β	γ
AsO_5	1436,48	28,59	28,55	28,73	28,61
2NaO	774,34	15,42	15,60		
25 aq.	2812,50	55,99	55,86		
	5023,32	100,00	100,01		

Um nun den Einfluss einer niedereren Temperatur beim Krystallisiren auf den Wassergehalt zu ermitteln, stellte man folgende Versuche an:

1. Reines Salz wurde in Wasser gelöst und die erkaltete Lösung in einer mit Schnee umgebenen Schale krystallisiren gelassen. Das so erhaltene Salz glich ganz dem bei einigen Graden über 0° erhaltenen; es wurde zerrieben und gepresst, dann zur Bestimmung seines Wassergehaltes wie oben behandelt.

0,6328 Grm. verloren, wiederholt geglüht, 0,3543 Grm. = 55,99 p. C. Wasser.

2. Reines Salz wurde in Wasser gelöst und die nicht concentrirte Lösung in einem Kolben, welcher ganz mit Schnee umgeben war, eine Nacht lang im Freien gelassen, während welcher eine Temperatur von — 1 bis — 3° herrschte.

In der Lösung zeigte sich Morgens ausser den Krystallen etwas Eis. Nachdem diess eben geschmolzen, wurden die Krystalle herausgenommen und wie oben behandelt.

a) 1,5660 Grm. verloren, wiederholt geglüht 0,8861 Grm. = 56,58 p. C. Wasser.

b) 0,6828 Grm. der aufs Neue zerriebenen und gepressten Krystalle verloren 0,3840 Wasser = 56,23% und

c) 0,7760 Substanz gaben 0,4353 Wasser gleich 56,22%.

AsO_5, 2NaO + 26 aq. würde 56,96, — + 27 aq. aber 57,88% Wasser erfordern.

Diese Analysen zeigen somit mit Bestimmtheit, dass auch das bei 0° krystallisirte Salz nicht mehr als 25 Aeq. Wasser enthält und dass es sich somit in dieser Hinsicht gerade so verhält, wie das entsprechende phosphorsaure Natron.

IV.

Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia.

Von

Prof. Dr. *R. Fresenius.*

Die Arsensäure lässt sich bekanntlich recht gut in der Form von arsensaurer Ammon-Magnesia bestimmen; es war somit nicht uninteressant, die Löslichkeit dieses Salzes genauer kennen zu lernen. Ich veranlasste daher Hrn. Fränkel, in meinem Laboratorium über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen. Ihre Resultate sind im Folgenden niedergelegt.

1. Löslichkeit in reinem Wasser.

Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde unter häufigem Umschütteln 24 Stunden hindurch mit destillirtem Wasser (wel-

ches beim Verdampfen nicht den geringsten Rückstand liess) kalt (bei etwa 15°) digerirt, dann abfiltrirt.

a) 42,1788 Grm. Filtrat hinterliessen, in einer gewogenen Platinschale verdampft, 0,0089 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

b) 35,3583 Grm. Filtrat gaben ferner 0,0069 Grm.

Nach a)	enthalten	1000 Th.	Lösung		0,211	Th.
„ b)	„	„	„	„	0,195	„
				Mittel	0,203	„

Somit erfordert 1 Th. des bei 100° getrockneten Salzes (mit 1 Aeq. HO) 4926 Th., ein Theil des wasserfreien Salzes aber 5154 Th. Wasser von 15° C. zur Lösung.

2) Löslichkeit in ammonhaltigem Wasser.

Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde mit ammonhaltigem Wasser (1 Th. Aetzammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew., 7 Th. Wasser) 2 Tage hindurch unter häufigem Umschütteln bei etwa 15° C. digerirt, dann filtrirt.

a) 27,5997 Grm. des Filtrats hinterliessen, in einer gewogenen Platinschale verdampft, 0,0028 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand.

b) 51,5919 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0060 Grm.

Nach a)	enthalten	1000 Th.	Lösung		0,101	Th.
„ b)	„	„	„	„	0,116	„
				Mittel	0,108	„

Somit erfordert 1 Th. des bei 100° getrockneten Salzes (mit 1 Aeq. HO) 9260 Th., 1 Th. des wasserfreien Salzes aber 9709 Th. ammonhaltigen Wassers von der oben angegebenen Concentration und Temp.

3) Löslichkeit in wässeriger Chlorammoniumlösung.

a) Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde 3 Tage hindurch mit einer Lösung von 1 Th. Chlorammonium in 70 Th. Wasser unter Umschütteln bei etwa 15° C. digerirt, dann filtrirt.

44,27 Grm. Filtrat lieferten, mit schwefelsaurer Magnesia und Ammon versetzt, einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher nach dem Glühen 0,0171 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia gab; entsprechend 0,0278

wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach löst sich 1 Th. der letzteren in 1600 Th. salmiakhaltigem Wasser von obiger Concentration und Temp.

b) Statt der verdünnten Salmiaklösung wurde eine concentrirtere angewendet, welche 1 Th. Salmiak auf 7 Th. Wasser enthielt.

100 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit gaben 0,0589 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,0958 wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach bedarf 1 Th. der letzteren 1044 Th. dieser concentrirteren Salmiaksolution zur Lösung.

4) Löslichkeit in ammonhaltiger Chlorammoniumlösung.

a) Reine arsensaure Ammon-Magnesia wurde mit einer Mischung aus 60 Th. Wasser, 10 Th. Aetzammonflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 Th. Chlorammonium digerirt und damit genau wie in 3 verfahren.

44,96 Grm. Filtrat lieferten 0,0099 pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,0161 wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia. Demnach löst sich 1 Th. der letzteren in 2790 Th. obigen Lösungsmittels.

b) Statt obiger Mischung wurde folgende angewendet: 1 Th. Salmiak, 1 Th. Aetzammonflüssigkeit von obiger Stärke und 6 Th. Wasser.

83,21 Grm. der abfiltrirten Flüssigkeit gaben 0,0283 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia; entsprechend 0,046 Grm. wasserfreier arsensaurer Ammon-Magnesia, also löst sich 1 Th. der letzteren in 1810 Th. obiger Mischung.

Dass die Löslichkeit des genannten Salzes in den Salmiak enthaltenden Flüssigkeiten noch etwas grösser ist, als sie gefunden wurde, ergiebt sich leicht, wenn man in's Auge fasst, dass die phosphorsaure Ammon-Magnesia selbst, nicht ganz unlöslich in salmiakhaltigem verdünnten Ammon ist (1 : 15600).

Dass die Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia in Wasser wie in Salmiaklösung durch Zusatz von Ammon beträchtlich gemindert wird, lässt sich auch dadurch direkt beweisen, dass man zu den wässerigen Lösungen Ammon setzt. Sie trüben sich hierdurch und setzen allmählich einen Niederschlag ab.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass man bei Bestimmung der Arsensäure mittelst eines Magnesiasalzes Salmiak und ähnliche Ammonsalze thunlichst vermeiden, bei der Fällung Ammon im Ueberschuss zusetzen und zum Auswaschen eine Mischung von Wasser und Aetzammonflüssigkeit anwenden müsse.

V.

Ueber die Ueberjodsäure und ihre Salze.

Von

Langlois.

(Ann. d. chim. et de phys. tom. XXXIV, Mars 1852. 257.)

Die Ueberjodsäure ist seit 1833, wo sie von Magnus und Ammermüller entdeckt wurde, sehr wenig studirt worden. Nur Rammelsberg und Bengiesser haben einige Bemerkungen über ihre Bereitung und über die Zusammensetzung einiger ihrer Verbindungen mit Metalloxyden mitgetheilt.

Um unsere Kenntniss derselben zu vervollständigen, habe ich ihren Wassergehalt bestimmt und die Salze untersucht, welche sie mit organischen und unorganischen Basen bilden kann.

Die Ueberjodsäure enthält fünf Aequivalente Hydratwasser, welche in den Salzen zum Theil oder vollständig durch eben so viele Aequivalente Base ersetzt werden können. Sie ist fest und krystallisirt in leicht zerfliesslichen rhomboidalen Prismen. Dieser letztere Character ist nur noch von Bengiesser angeführt worden. Ehe ich die Menge des Krystallisationswassers bestimmte, habe ich die Krystalle mehrere Tage in der Leere über Schwefelsäure aufbewahrt. Sie wurden dann im Oelbad in einer Röhre erhitzt. Bei 130° kamen sie in Fluss und bei 200—210° verloren sie alles Wasser und 2 Aequivalente Sauerstoff. Es blieb in der Glasröhre nur Jodsäure zurück, welche bei dieser Wärme nicht zersetzt wird.

I. 0,1855 Grm. Substanz verlor 0,0495 oder 26,68 p. C.
II. 0,2800 Grm. verlor 0,0750 oder 26,78 p. C.
III. 0,285 Grm. verlor 0,078 oder 27,36 p. C.
IV. 0,2502 Grm. verlor 0,0675 oder 26,97 p. C.

Das Mittel des Verlustes beträgt bei diesen Versuchen 26,94. Werden in der Ueberjodsäure 5 Aequivalente Wasser angenommen, so würde man 26,77 erhalten, welche Zahl der durch den Versuch gefundenen sehr nahe steht.

Die krystallisirte Ueberjodsäure enthält demnach 5 Aequiv. Wasser, welche in gewissen Verbindungen durch 5 Aequiv. Metalloxyd ersetzt werden können. Rammelsberg fand diese Zusammensetzung bei den Hyperjodaten des Baryt's, Strontian's und Kalk's, welche er erhielt, wenn die Jodate dieser Basen einer mässigen Wärme ausgesetzt wurden. Die Constitution der Ueberjodsäure giebt Rechenschaft über diese leichte Umwandlung der Jodate in fünfbasische Ueberjodate.

Die Ueberjodsäure wird durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff augenblicklich zersetzt. Sie verhält sich gegen Morphin wie die Jodsäure. Nach kurzer Zeit wird Jod frei. Sie fällt die Tanninlösung, was die Jodsäure nicht thut. Ammoniak und Aetzkali lösen den Niederschlag und die entstehende Flüssigkeit wird durch die entstehende Oxydation des Tannins dunkelroth. Das reducirte Jod verbindet sich mit dem Alkali. Gallussäure wird durch die Ueberjodsäure nicht gefällt, aber dieselbe Färbung erzeugt sich, wie bei der Gerbsäure.

Die Ueberjodsäure löst sich in concentrirtem Alkohol und in Aether wenig. In ersterem ist sie viel leichter löslich als in letzterem. Sie verändert sich dabei allmählich in Jodsäure, welche durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und durch die Unlöslichkeit des Niederschlags in Salpetersäure leicht erkannt wird.

Die Ueberjodsäure wird aus dem überjodsauren Silberoxyd oder Bleioxyd, welche beide aus dem überjodsauren Natron erhalten werden, dargestellt. Ich will Einiges über die Bereitung des zweibasischen überjodsauren Natrons anführen.

Von der Reaction ausgehend, welche durch die dabei gegenwärtigen Körper vor sich gehen soll, empfiehlt man 1 Aeq. jodsaures Natron und 3 Aeq. Natronhydrat zu nehmen und dieses nach ihrer Lösung in der geringsten Menge Wasser einem Strome Chlorgas auszusetzen. Es ist klar, dass man, wenn die Reaction vollkommen rein vor sich ginge, auf diese Weise 1 Aeq. zweibasisches überjodsaures Natron $2NaO, 3HO, 7JO_7$ und 2 Aeq.

Chlornatrium erhalten würde. Allein die Reaction geht nicht vollkommen so vor sich; es bleibt stets in der Lösung, in welche das Chlorgas geleitet wird, ein Ueberschuss, ohngefähr die Hälfte der angewandten Menge von jodsaurem Kali. Die besten Verhältnisse sind gleiche Theile Natron und jodsaures Natron. Wenn diese Angaben genau befolgt werden, so wird stets viel überjodsaures Natron erhalten, vorzüglich wenn man die Vorsicht gebraucht, zuerst das Natronhydrat zu lösen und dann dieser Lösung das jodsaure Natron zuzufügen, um eine concentrirte Flüssigkeit zu erhalten, welche nach dem Filtriren in einen Glaskolben gebracht wird, der in ein fast siedendes Wasser enthaltendes Bad eintaucht. Unter diesen Verhältnissen findet die Reaction rasch statt, und jede Blase Chlorgas, welche in die fast siedende Flüssigkeit eintritt, bewirkt einen Absatz von überjodsaurem Natron.

Aus diesem Salze bereitet man durch doppelte Zersetzung das überjodsaure Silberoxyd und Bleioxyd, welche selbst zur Bereitung der Ueberjodsäure dienen. Es löst sich wenig in reinem Wasser, aber sehr leicht beim Zusatz einiger Tropfen reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure. Das salpetersaure Silberoxyd oder Bleioxyd bildet in dieser Lösung unlösliche Hyperjodate. Das so erhaltene überjodsaure Silberoxyd wird, wie Magnus und Ammermüller ganz richtig angegeben haben, durch die Formel

$$2\,AgO,\,3\,HO,\,JO_7$$

ausgedrückt.

Es löst sich vollkommen in Salpetersäure und die Lösung, im Wasserbade verdampft, scheidet während des Verdampfens orangegelbe Krystalle aus, welche kein Wasser und nur 1 Aeq. Säure anstatt zwei enthalten. Dieses letztere Salz giebt bei der Behandlung mit kaltem destillirten Wasser an dieses reine Ueberjodsäure ab, welche man anfangs bei der Wärme des kochenden Wassers concentriren kann, ohne dass sie eine Zersetzung erleidet; aber später muss die Concentration in der Leere über concentrirter Schwefelsäure beendet werden. Die so bereitete Ueberjodsäure liefert vollkommen jodsäurefreie Krystalle. Diess ist aber nicht nach dem von Bengiesser vorgeschlagenen Verfahren der Fall, nach welchem überjodsaures Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird. Die auf diese Weise

erhaltene Säure enthält, selbst wenn man vorsichtig nur bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur arbeitete, stets eine kleine Menge Jodsäure beigemengt. Ich wendete auch die Vorsicht an, nur die zur Isolirung der Ueberjodsäure nöthige Menge von Schwefelsäure zu gebrauchen. Ich konnte diess um so sicherer, da ich durch meine eignen Analysen die atomistische Zusammensetzung des überjodsauren Bleioxyd kannte. Es hat zur Formel $3PbO, 2HO, JO_7$.

Es erzeugt sich schnell und die Reaction ist vollständig, wenn 1 Aeq. zweibasisches überjodsaures Natron in Wasser gelöst mit 3 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd in Berührung kommt. Die Ueberjodsäure wird leicht daraus abgeschieden, wenn es noch hydratisch mit 3 Aeq. gewöhnlicher Schwefelsäure in Berührung kommt. Die nach diesem Verfahren erhaltene Säure enthält stets etwas Jodsäure, während die mit dem überjodsauren Silberoxyd und Wasser bereitete Säure vollkommen rein ist.

Die von Rammelsberg angegebene Umwandlung des jodsauren Baryts durch die Wärme in überjodsauren liefert ebenfalls Ueberjodsäure, wenn das letztere Salz mit Schwefelsäure zersetzt wird; dieses Verfahren ist aber von einem bedeutenden Verluste an Jod begleitet, was stets seine Anwendung verhindern wird. Ich habe mich indessen überzeugt, dass die Ueberjodsäure durch Schwefelsäure leicht vom Baryt getrennt wird.

Verbindung der Ueberjodsäure mit dem Natron.

Ich erwähnte bereits, dass, wenn Chlor in eine fast kochende Lösung von jodsaurem Natron und Natronhydrat tritt, ein Niederschlag von basisch überjodsaurem Natron gebildet wird.

Dieses Salz haben Magnus und Ammermüller entdeckt und analysirt. Es hat einige merkwürdige Eigenschaften. So wird es, in einer Röhre oder Glasretorte bis zum Rothglühen erhitzt, nur zum Theil zersetzt. Seine Constitution ist die nämliche wie die der Ueberjodsäure; nur sind 2 Aeq. Wasser der Säure durch 2 Aeq. Basis ersetzt. Seine Formel ist demnach

$$2NaO, 3HO, JO_7.$$

Bis 200° erhitzt verändert es sich nicht, das Wasser bleibt in der Verbindung. In der Rothglühhitze über der doppelzugigen Lampe verliert es von seinem Gewichte im Allgemeinen constante Mengen.

I. 1,220 Grm. Substanz verlor 0,330 oder 27,04 p. C.
II. 0,4135 Substanz verlor 0,1125 oder 27,20 p. C.
III. 0,465 Substanz verlor 0,1250 oder 26,88 p. C.
IV. 0,418 Substanz verlor 0,115 oder 27,51 p. C.

Wenn man annimmt, wie es in der That richtig ist, dass aller Verlust von dem Wasser und von 6 Aequivalenten Sauerstoff herrührt, so wird man zufolge der Zusammensetzung des Salzes 27,55 p. C. erhalten, was der im Mittel aus den Versuchen erhaltenen Zahl 27,16 sehr nahe steht. Diese, schon von den Entdeckern der Ueberjodsäure erkannten Thatsachen, führen auf eine merkwürdige Zusammensetzung des Rückstandes. Die folgende Gleichung giebt Rechenschaft über den Vorgang:

$$JO_7, 2NaO, 3HO = JO, 2NaO + 6O + 3HO.$$

Die Eigenschaften dieses Rückstandes liessen eher glauben, dass er aus $3NaO, JO_3 + NaJ$ zusammengesetzt sei. Es würde sich demnach ein mit Jodür gemengtes Jodit erzeugen, welches hinsichtlich seiner Natur den entfärbenden Chloriten entspräche. Man kann sich die Bildung auf folgende Weise erklären:

$$2(2NaO, 3HO, JO_7) = 3NaO, JO_3, NaJ + O_{12} + 6HO.$$

Dieses Jodit der freien Luft ausgesetzt absorbirt Wasser, Kohlensäure und bedeckt sich mit Jod. Es ist in Wasser kaum löslich, aber damit in Berührung färbt es sich bald gelb und verbreitet einen safranartigen Geruch, welcher ziemlich an den des Jods erinnert. Beim Zutritt der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure wird die Zersetzung stärker und eine grössere Menge Jod wird ausgeschieden. Es verhält sich an der Luft genau so wie der chlorigsaure Kalk. Es wird auch augenblicklich durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure und Chlor zersetzt. Die letztere Reaction deutet darauf hin, dass das Jodit Jodür enthält; denn auf andere Weise würde man schwierig die reducirende Wirkung des Chlors auf eine Sauerstoffsäure des Jods erklären können. Dieses Jodit verliert seinen ganzen Sauerstoff, wenn es in einem Platintiegel bis zum Hellrothglühen erhitzt wird.

Einbasisches überjodsaures Natron.

Nach Magnus und Ammermüller soll dieses Salz kein Krystallwasser enthalten und die Formel NaO, JO_7 haben. Ich habe in diesem Salze, welches mehrere Tage in der Leere über

Schwefelsäure gehalten wurde, 1 Aeq. Base und noch 4 Aeq. Wasser gefunden, wodurch es auch wie das zweibasische überjodsaure Natron eine der krystallisirten Ueberjodsäure gleiche Constitution erhält.

Ich habe es nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten, nämlich durch Sättigung des zweibasischen überjodsauren Natrons mit Ueberjodsäure. Die Flüssigkeit behält stets trotz eines Ueberschusses von Hyperjodat eine saure Reaction. Die in einem bei 50—60° erhitzten Luftbade concentrirte Flüssigkeit lieferte rhomboidale Krystalle, welche das Lakmuspapier merklich rötheten.

Wenn die Zusammensetzung des einbasischen überjodsauren Natrons $NaO, 4HO, JO_7$ ist, so würde es in der Wärme 14,40 p. C. Wasser verlieren. Der Versuch gab mir bei 140° 14,47 p. C. Bei der Wärme einer doppelzugigen Lampe beträgt der Verlust an Sauerstoff und Wasser 37,20 p. C., der Theorie nach 36,80. Der Rückstand besteht nur aus Jodnatrium.

Einbasisches überjodsaures Kali.

Magnus und Ammermüller bezeichnen dieses Salz als neutrales überjodsaures Kali, ohne Zweifel, weil es nur 1 Aeq. Base enthält, denn es ist nicht neutral, es röthet ziemlich stark das Lakmuspapier. Da es aus einer Säure mit 5 Aeq. Wasser gebildet wird, konnte diess wohl nicht anders sein.

Ich bereitete es, indem ich Chlor in eine Auflösung von jodsaurem Kali und Aetzkali einströmen liess. Dadurch erhält man prismatische in Wasser wenig lösliche Krystalle, die sich jedoch in hinreichender Menge lösen um eine deutliche Reaction auf das Lakmus zu zeigen. Sie enthalten kein Krystallisationswasser, Ihre Zusammensetzung wird durch KO, JO_7 ausgedrückt. Der Wärme ausgesetzt muss man erhalten:

Jodkalium	72,53
Sauerstoff	27,47

Durch den Versuch erhielt ich:

Jodkalium	71,95
Sauerstoff	28,05

Ueberjodsaures Lithion.

Das überjodsaure Lithion, welches noch nicht bereitet worden ist, wird leicht erhalten, wenn kohlensaures Lithion mit

Ueberjodsäure behandelt wird. Die Auflösung bei gelinder Wärme verdampft, giebt eine krystallinische Masse, welche sich vollkommen im Wasser löst. Die in der Leere getrockneten und in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzten Krystalle lassen allmählich Wasser, Sauerstoff und Jod entweichen. Die Zersetzung ist indessen bei diesem Wärmegrade nicht vollständig; der Rückstand liefert noch mit schwefliger Säure Jod. Es scheint sich in diesem Falle, wie wir es später bei den Hyperjodaten des Baryts, Strontians und des Kalkes sehen werden, das fünfbasische Hyperjodat zu erzeugen, welches sich nur in der Hellrothglühhitze zerlegt.

Einbasisches überjodsaures Ammoniumoxyd.

Wird eine Auflösung von Ueberjodsäure in Ammoniakflüssigkeit gegossen, so bildet sich augenblicklich ein Niederschlag, welcher sich in einer grossen Menge Wasser löst. Die entstehende Flüssigkeit liefert bei vorsichtigem Verdampfen gut ausgebildete Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma zu sein scheint. Sie röthen das Lackmuspapier und lösen sich leicht in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser. Das salpetersaure Silberoxyd erzeugt in dieser Lösung einen orangegelben, in Salpetersäure vollkommen löslichen Niederschlag.

Die Krystalle des überjodsauren Ammoniumoxyds zersetzen sich beim Erhitzen in einer Glasröhre unter Explosion. Ihre Zusammensetzung ist nach meiner Analyse

$NH_4O, 4HO, JO_7$.

Die Theorie erfordert in 100 Theilen

Jod	52,58
Ammoniak	6,94

Der Versuch lieferte:

Jod	53,33
Ammoniak	6,60

Die Hyperjodate des Baryts.

Zwei dieser Hyperjodate wurden von Rammelsberg entdeckt und analysirt.

Das eine hat zur Formel: $5BaO, JO_7$.

Seine Zusammensetzung entspricht der der krystallisirten

Ueberjodsäure. Die 5 Aequivatente Wasser sind darin ersetzt durch 5 Aequivalente Base.

Das zweite hat noch eine ziemlich merkwürdige Constitution. Das Bariumoxyd findet sich darin zur Hälfte von dem in der Säure enthaltenen Wasser ersetzt, $5BaO, 5HO, 2JO_7$.

Ich habe noch ein drittes erhalten, durch Behandlung einer mit einigen Tropfen Salpetersäure bewirkten Auflösung von zweibasischem, überjodsauren Natron mit Barytwasser. Es scheidet sich als ein weisser Niederschlag aus, welcher auf dem Filter ausgewaschen wurde. Um seine Zusammensetzung zu untersuchen, trocknete ich ihn in einem Luftbade bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur.

Die Menge von Baryt wurde bestimmt durch Umwandlung mittelst Schwefelsäure in Sulphate.

I. 0,330 Grm. überjodsaurer Baryt gaben 0,208 schwefelsauren Baryt, = 63,03 p. C.

II. 0,345 Grm. derselben Substanz gaben 0,219 Grm. oder 63,45 p. C. schwefelsauren Baryt.

Nehmen wir für dieses Hyperjodat die Formel

$$2BaO, 3HO, JO_7$$

an, so haben wir 62,55 eine Zahl welche mit der oben gefundenen nahe übereinstimmt. Diese Zusammensetzung findet sich durch andere Resultate bestätigt, welche man erhält, wenn das Salz in einer Retorte oder in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt wird. Es entweicht Wasser, Sauerstoff, Jod und man erhält als Rückstand ein Hyperjodat mit fünf Aequivalenten Base, welches dem gleich ist, welches Rammelsberg erhielt, als er jodsauren Baryt einer gelinden Hitze unterwarf. Man kann sich die Reaction auf folgende Weise erklären:

$$2(2BaO, 3HO, JO_7) = 2(5BaO, JO_7) + 3J + 21O + 15HO.$$

100 Theile müssen 62,30 fünfbasisches Hyperjodat erzeugen. In zwei Versuchen erhielt ich 61,83 und 61,55. Diese Zusammensetzung findet man, wenn die Menge schwefelsaurer Baryt bestimmt wird, welchen man beim Behandeln des Rückstandes mit Schwefelsäure erhält. Nach dem Glühen erhielt ich 103,88 p. C. schwefelsauren Baryt beim ersten Versuche, und 103,28 p. C. beim zweiten. Die Theorie erfordert 103,04.

Ueberjodsaurer Strontian.

Er wird wie der überjodsaure Baryt erhalten, wenn man eine Auflösung von zweibasischem überjodsauren Natron mit Strontianwasser fällt; er hat auch dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung. Die Rothglühhitze verwandelt ihn in fünfbasischen überjodsauren Strontian. Auf dieselbe Weise wie das Barytsalz durch Behandeln mit Schwefelsäure analysirt, gab er 59,20 p. C. schwefelsauren Strontian anstatt 58,64 p. C., welche man nach der Formel $2SrO, HO, JO_7$ erhalten müsste.

Der Unterschied dieser beiden Zahlen ist so gering, dass wir wohl annehmen können, dass die atomistische Constitution des überjodsauren Strontians so ist.

Ueberjodsaurer Kalk.

Ich bereitete ihn, indem ich salpetersauren Kalk in eine Auflösung von einbasischem überjodsauren Natron goss. Der gebildete weisse Niederschlag ist unter dem Mikroskop betrachtet krystallinisch. Er verhält sich in der Wärme wie die Hyperjodate des Baryts und des Strontians. Es entweicht Wasser, Sauerstoff, Jod und der Rückstand enthält 1 Aequivalent Säure und 5 Aequivalente Calciumoxyd. Das Salz ist zusammengesetzt aus $2CaO, 3HO, JO_7$.

100 Theile bei 100° getrocknet und dann mit Schwefelsäure behandelt, gaben 44,93 wasserfreien schwefelsauren Kalk; die Theorie verlangt 45,35.

Ueberjodsaure Magnesia.

Sie ist zu sehr löslich, als dass sie durch doppelte Zersetzung mittelst einer Lösung von einbasischem überjodsauren Natron und einem löslichen Magnesiasalze erhalten werden könnte. Ich habe sie direct aus Ueberjodsäure und kohlensaurer Magnesia dargestellt, welche in vollkommen unlösliches Hyperjodat übergeht, durch einen Ueberschuss von Säure aber gelöst wird. Dieses Hyperjodat ist aus kleinen unter dem Mikroskope leicht sichtbaren prismatischen Krystallen gebildet. Bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet, bleiben sie durchsichtig und haben zur Zusammensetzung: $2MgO, 3HO, JO_7 + 9HO$.

Bei 100° verlieren sie 9 Aequivalente Wasser, und nehmen die Constitution an, die wir bei fast allen Hyperjodaten kennen

gelernt haben. Es ist, wie man sieht, ein fünfbasisches Salz, $2MgO, 3HO, JO_7$.

I. 0,195 Grm. Substanz gab 0,033 Magnesiumoxyd = 16,92 p. C.

II. 0,168 Grm. der nämlichen Substanz gab 0,028 oder 16,66 p. C. Magnesiumoxyd.

III. 0,102 der nämlichen Substanz gab 0,017 oder 16,66 p. C. Magnesiumoxyd.

IV. 0,288 derselben Substanz gab 0,047 Grm. oder 16,32 p. C. Magnesiumoxyd.

Ich erhielt diese Resultate durch Glühen des Salzes bei der Hellrothglühhitze in einem Platintiegel, in welchem nur Magnesiumoxyd zurückblieb. Zuweilen wurde dieses Oxyd als Sulphat bestimmt. Das Jod wurde durch Behandeln des Hyperjodates mit reinem kohlensauren Kali in einem Porcellantiegel bei Rothglühhitze in Jodkalium und dieses in Jodsilber verwandelt.

I. 0,203 Grm. überjodsaure Magnesia lieferte 0,190 Jodsilber = 0,147 Grm. oder 72,41 p. C. Ueberjodsäure.

II. 0,196 derselben Substanz gab 0,181 Jodsilber und 0,141 Ueberjodsäure = 72,94 p. C.

100 Theile der überjodsauren Magnesia, welche die oben angegebene $2MgO, 3HO, JO_7$ Zusammensetzung haben, würden geben:

Magnesiumoxyd	16,54
Hyperjodsäure	72,72.

Ueberjodsaures Zinkoxyd.

Man erhält es durch Behandlung von kohlensaurem Zinkoxydhydrat mit Ueberjodsäure. Das gebildete Hyperjodat hat das Ansehen eines körnigen Pulvers, welches kein Carbonat enthält, wenn ein geringer Ueberschuss von Ueberjodsäure angewendet wurde. Man kann dieses Salz in einem Luftbade anhaltend bis 100 und 120° erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Es löst sich leicht in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem destillirten Wasser. Die Flüssigkeit wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure vollkommen löslich.

Die Formel des Salzes ist: $4ZnO, HO, JO_7$.

	In 100	Gefunden.
Ueberjodsäure	51,96	51,23
Zinkoxyd	45,49	46,20
Wasser	2,55	—

Dieses Ueberjodat mit 4 Aequivalenten Base, löst sich sehr leicht in mit überschüssiger Säure versetztem Wasser. Die bei gelinder Wärme verdampfte Lösung giebt blättrige Krystalle, deren Zusammensetzung durch $3ZnO, 7HO, 2JO_7$ ausgedrückt wird. Es findet also in diesem Falle die Bildung eines anderthalbbasischen Salzes statt.

Mangan- und Eisenoxydul. Die Ueberjodsäure wird bei Gegenwart dieser Oxydule in Jodsäure übergeführt. Es erfolgt die Bildung eines Niederschlages von jodsaurem Manganoxyd oder jodsaurem Eisenoxyd.

Ueberjodsaures Bleioxyd.

Es wird, wie bereits erwähnt wurde, bereitet, indem man salpetersaures Bleioxyd in eine Auflösung von zweibasisch überjodsaurem Natron giesst. Das überjodsaure Bleioxyd schlägt sich in Form kleiner aneinander gelagerter Krystalle nieder, welche unterm Mikroskope gut sichtbar, aber schwierig zu bestimmen sind. Sie lösen sich schnell in mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser. Nachdem sie in der Leere über Schwefelsäure getrocknet worden sind, können sie bis 120 und 130° erhitzt werden, ohne etwas von ihrem Gewicht zu verlieren. Das Krystallwasser entweicht nur dann, wenn die Temperatur hoch genug ist, um eine Zersetzung zu veranlassen. In einer Glasröhre über einer doppelzugigen Lampe erhitzt, verlieren sie Wasser, Sauerstoff und Jod, und hinterlassen eine bestimmte Verbindung von Jodür und Bleioxyd, deren Formel ist $5PbO, PbJ$.

Diese Verbindung ist bereits bekannt.

Ihre Bildung lässt sich leicht erklären, wenn man annimmt, wie es wirklich der Fall ist, dass das überjodsaure Bleioxyd aus $3PbO, 2HO, JO_7$ besteht.

Folgende Resultate erhielt ich aus meinen Versuchen:

I. 0,670 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühhitze 0,172 Grm. oder 25,67 p. C.

II. 0,815 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühitze 0,210 Grm. oder 25,78 p. C.

III. 0,362 Grm. Substanz verlor bei der Rothglühhitze 0,346 Grm. oder 25,40 p. C.

Der Verlust muss 26,40 p. C. sein, wenn, wie es zu vermuthen ist, 2 Aequivalente Hyperjodat $(3PbO, 2HO, JO_7)_2$ bei dieser hohen Temperatur

$$(PbJ, 5PbO) + 5O + J + 4HO$$

erzeugen.

Ich habe das Bleioxyd durch Behandlung des Hyperjodates mit Schwefelsäure als Sulphat bestimmt.

I. 0,905 Grm. gab 0,705 Grm. oder 84,30 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,655 Substanz gab 0,547 oder 83,51 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,643 Substanz gab 0,540 oder 83,98 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

IV. 0,742 Substanz gab 0,627 oder 84,50 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

V. 0,530 Substanz gab 0,442 oder 83,96 p. C. schwefelsaures Bleioxyd.

Das Mittel ist 84,05 p. C. eine Menge, welche der von 84,70 p. C. sehr nahe steht und die erhalten wird, wenn die Formel des überjodsauren Bleioxyds

$$3PbO, 2HO, JO_7$$

ist.

Um die in dem überjodsauren Bleioxyd enthaltene Menge Jod zu bestimmen, gebrauchte ich mehrere Mittel. Das eine Mal kochte ich das Salz mit Aetzkaliflüssigkeit; dieses Verfahren giebt indessen keine guten Resultate, das Kali bemächtigt sich nicht vollständig der Ueberjodsäure. Es bildet sich auch Bleisuperoxyd, da das Bleioxydhydrat das überjodsaure Kali zu jodsaurem reducirt.

Das Jod des überjodsauren Bleioxyds lässt sich aber sehr gut bestimmen, wenn dieses Salz mit reinem kohlensauren Kali der Rothglühhitze ausgesetzt wird. Das geglühte Product wird in Wasser gelöst und die Flüssigkeit filtrirt. Wenn dazu eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt wird, so bildet sich anfangs ein gelber Niederschlag und später ein weisser, welcher durch das stets im Ueberschuss vorhandene kohlensaure Kali bewirkt wird. Man kann mit dem Zusatz von salpetersau-

rem Silberoxyd aufhören, sobald man den weissen Niederschlag sich bilden sieht, denn dieser ist ein sicheres Zeichen, dass die Flüssigkeit kein Jodkalium mehr enthält.

Ich erhielt aus 100 Theilen überjodsaurem Bleioxyd, nach mehreren Versuchen, 42,20 Jodsilber. Diese Menge Jodür entspricht 23,27 Jod und 33,54 Ueberjodsäure. Die Theorie verlangt 34,13.

Ich konnte demnach folgende annähernde Resultate feststellen:

Das überjodsaure Bleioxyd wird gebildet aus:

	Berechnet	Gefunden.
3 Aequivalenten Bleioxyd	62,49	61,83
1 Aeq. Ueberjodsäure	34,13	33,54
2 Aeq. Wasser	3,38	—

Ich begnügte mich, wie man sieht die Existenz des Wassers nachzuweisen ohne seine Menge zu bestimmen. Diess war unnöthig, da ich die Verhältnisse der Base und der Säure bestimmt hatte. In diesem Salze werden nur 3 Aequivalente Wasser der Säure durch eine gleiche Anzahl Bleioxyd ersetzt.

Ueberjodsaures Kupferoxyd.

Man erhält es durch doppelte Zersetzung, indem eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einbasischem überjodsauren Natron gefällt wird. Die Flüssigkeit enthält eine beträchtliche Menge davon gelöst. Es wird mit geringerem Verluste bereitet, wenn kohlensaures Kupferoxydhydrat mit einem geringen Ueberschuss von Ueberjodsäure behandelt wird. In diesem Falle substituirt die Ueberjodsäure die Kohlensäure, ohne dass das entstehende Hyperjodat sich löst. Das nach dem ersten oder dem zweiten Verfahren erhaltene Salz hat dieselbe Zusammensetzung. Seine Formel ist:

$$4CuO, HO, JO_7.$$

Die Analyse gab mir in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Ueberjodsäure	51,90	52,16
Kupferoxyd	45,54	45,27
Wasser	—	2,57

Ich habe auch das einbasische und das zweibasische überjodsaure Silberoxyd bestimmt. Das letztere krystallisirt in rhom-

bischen Prismen. Diese enthalten 2 Aequivalente Base und 3 Aequivalente Wasser. Meine Analyse dieser beiden Hyperjodate stimmt mit denen von Magnus und Ammermüller überein.

Einwirkung der Ueberjodsäure auf die alkalischen Basen.

Mein Zweck bei dem Studium der Ueberjodsäure war anfangs, das Verhalten derselben gegen Pflanzenbasen zu untersuchen. Magnus und Ammermüller haben sich damit nicht beschäftigt.

Die Ueberjodsäure vereinigt sich schwierig mit den organischen Basen, und die entstehenden Verbindungen zersetzen sich sehr schnell. Auch andere haben sich mit den unseren ähnlichen Versuchen beschäftigt; so hat Bödeker die Ueberchlorsäure mit organischen Basen zu verbinden gesucht, und es gelang ihm eine gut bestimmte Verbindung mit dem Strychnin zu erhalten.

Ich selbst fand bei meinen ersten Versuchen, dass die Vereinigung dieser Base mit der Ueberjodsäure leicht von Statten geht und ich erhielt sehr lange nadelförmige Krystalle.

Wiewohl die Verbindung mit den übrigen vegetabilischen Basen schwierig ist, so ist sie doch nicht unmöglich, wenn das in Alkohol gelöste Alkaloid gesättigt wird.

Ueberjodsaures Chinin.

Die ersten Versuche machte ich mit Chininhydrat, welches aus dem Sulphat mit Ammoniak frisch gefällt worden war. Ich behandelte es mit einer Auflösung von Ueberjodsäure, welche es niemals vollständig sättigte, obgleich ein geringer Ueberschuss angewandt wurde. Diese Sättigung muss bei der gewöhnlichen Temperatur geschehen; denn, wenn die Wärme etwas erhöht ist, so oxydirt die Säure die Base, und verwandelt sich in Jodsäure. Die Lösung des überjodsauren Chinins lässt sich leicht in der Leere über Schwefelsäure concentriren. Nach einiger Zeit bedeckt sich die Auflösung mit einem ölartigen Körper, welcher so klebrig wie Terpenthin ist. Dieser Körper schlägt sich auf dem Boden des Gefässes nieder und zeigt sich, wenn alles Wasser verschwunden ist, in der Form kleiner Krystalle.

Diese Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen auf Platinblech unter Explosion, und hinterlassen nur einen geringen Rückstand von Kohle. Sie lösen sich reichlich im Wasser; die Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt; der Niederschlag löst sich vollständig in Salpetersäure, ein Beweis, dass die Ueberjodsäure noch keine Veränderung erlitten hat. Nach einiger Zeit zersetzen sich indessen die Krystalle, ein grosser Theil der Säure hat ihren Sauerstoff verloren, und die anfangs weissen Krystalle färben sich braun.

Da diese Resultate wenig befriedigend waren, wandte ich ein anderes Verfahren an, und sättigte die alkoholische Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung der Säure. Nach der Sättigung verdampfte ich die Flüssigkeit in einem Luftbade bei 30 und 40°. Beim Verdunsten des Alkohols bilden sich kleine rundliche Massen, die aus strahlig gruppirten Krystallnadeln bestehen. Diese Krystalle lösen sich wenig im Wasser; sie lösen sich aber leicht beim Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd bilden in dieser Lösung Niederschläge. Der durch das letztere erhaltene Niederschlag ist gelb, löslich in Salpetersäure, was beweist, dass die Ueberjodsäure frei von Jodsäure ist.

Ich analysirte das überjodsaure Chinin durch Behandeln mit einer Lösung von schwefliger Säure, wobei ich Sorge trug, nur so viel von dieser Flüssigkeit zu gebrauchen, als zur Umwandlung der Ueberjodsäure in Jodwasserstoff nöthig war. Ich fällte alsdann die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd, und wusch das Jodsilber auf dem Filter mit kochendem, etwas Salpetersäure haltendem Wasser aus. In der abfiltrirten Flüssigkeit blieb das Chinin und der Ueberschuss des salpetersauren Silberoxyds. Das letztere Metall wurde durch Chlorwasserstoffsäure und das Chinin durch Ammoniak abgeschieden.

0,500 Grm. des bei 40° getrockneten überjodsauren Chinins lieferte 0,160 Jodsilber; daraus ergeben sich:

Ueberjodsäure	0,1268 Grm.
Chinin	0,2313 „
Wasser durch den Verlust bestimmt	0,1419 „

Das Salz würde demnach aus einem Aequivalent Ueberjodsäure, 1 Aeq. Chinin, und 22 Aeq. Wasser ($C_{38}H_{24}N_2HO$)

$JO_7 + 22HO$ gebildet sein. Die oben erhaltenen Resultate stimmen mit den folgenden, nach dieser Formel berechneten Zahlen überein.

	Gefunden.	Berechnet.
Ueberjodsäure	25,36 p. C.	26,05 p. C.
Chinin	46,25	45,73
Wasser, aus dem Verlust	—	28,22

0,530 Grm. des nämlichen Salzes bei 100° anstatt bei 40° getrocknet, gab 0,186 Grm. Jodsilber und folglich:

		Gefunden.	Berechnet.
Ueberjodsäure	0,1463 Grm.	27,60 p. C.	28,22
Chinin	0,2650 „	50,00	49,53
Wasser	0,1187 „	22,40	22,25

Durch dieses Trocknen hat das Hyperjodat 4 Aeq. Wasser verloren und seine Formel ist

$$(C_{38}H_{24}N_2HO)\ JO_7 + 18HO.$$

Cinchonin. Diese Base verhält sich gegen die Ueberjodsäure nicht ganz so wie das Chinin. Sie wird nur sehr schwierig gesättigt und die Flüssigkeit röthet stets das Lakmuspapier. Diese Flüssigkeit bietet beim Verdampfen in der Leere über Schwefelsäure fast dieselben Erscheinungen dar, wie die Auflösung des sauren überjodsauren Chinins. Sie scheidet eine terpentinartige Masse ab. Wenn alles Wasser verdunstet ist, so erkennt man unterm Mikroskop darin eine Menge prismatischer Krystalle. Nach einiger Zeit werden diese Krystalle gelb und die darin enthaltene Säure ist in Jodsäure übergegangen. Die oxydirende Einwirkung der Ueberjodsäure zeigt sich beim Cinchonin schneller als beim Chinin.

Man erreicht jedoch die Sättigung der Ueberjodsäure mit dem Cinchonin, wenn dasselbe Verfahren wie bei dem Chinin angewandt und eine alkoholische Lösung von Ueberjodsäure in eine alkoholische Lösung von Cinchonin gegossen wird. Die durch diese Mischung gebildete neutrale Flüssigkeit liefert durch Verdampfen bei gelinder Wärme kurze prismatische Krystalle, welche sich, sobald sie nicht mehr von der Flüssigkeit bedeckt sind, an der Luft verändern. Nach längerer Berührung mit der Luft werden sie gelb und die Ueberjodsäure ist zum grossen Theil in Jodsäure übergeführt. Die Reduction kann vollständig

werden, denn durch Salpetersäure und Stärkemehl entdeckt man ein Jodür.

Morphin. Das Morphin wirkt, wie ich es bereits angab, auf die Ueberjodsäure eben so wie auf die Jodsäure. Jod wird in Freiheit gesetzt, eine gewisse Monge davon verbindet sich mit dem Alkaloid zu einem Jodür.

Strychnin. Wird Strychnin unmittelbar mit Ueberjodsäure oder mit einer alkoholischen Lösung derselben behandelt, so bilden sich beim Verdampfen derselben in der Leere grosse Krystalle. Diese Krystalle haben die Form eines sechsseitigen Prismas, begränzt durch eine vierseitige Pyramide. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzen sie sich ohne Explosion und hinterlassen einen geringen schwarzen Anflug. Ihre wässrige Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Niederschlag löst sich vollkommen in Salpetersäure. Die Lösung des überjodsauren Strychnins wird niemals roth, was bei dem jodsauren Strychnin geschieht.

Brucin. Die Ueberjodsäure verbindet sich mit demselben leichter, wenn sie in Alkohol gelöst ist, als wenn sie sich in pulverförmigem Zustande befindet. Beim Verdampfen der Lösung in einem Luftbade bei 30 oder 40° erhält man schöne farblose Nadeln, welche sich unter geringem Geräusch zersetzen, wenn sie auf Platinblech erhitzt werden. Es bleiben nur Spuren von Kohle zurück.

Veratrin. Die Verbindung dieser Base mit der Ueberjodsäure geht am besten in alkoholischer Lösung vor sich; man bedarf nur wenig Säure zur vollständigen Sättigung. Die in warmer Luft verdampfte Flüssigkeit scheidet eine butterartige Masse aus, welche bald hart und harzig wird. In dieser Masse ist durch das Mikroskop eine Menge von Krystallen zu erkennen, deren Form schwierig zu bestimmen ist. Man kann sich durch salpetersaures Silberoxyd leicht überzeugen, dass die Ueberjodsäure in diesen Krystallen keine Veränderung erlitten hat.

VI.

Notizen.

1) Vulkanische Exhalationen.

In der Sitzung der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur am 3. März d. J. sprach Hr. Prof. Dr. Bunsen *über vulkanische Exhalationen.* Bekanntlich werden in thätigen Vulkanen eine Menge von Stoffen in gasförmiger Gestalt frei, unter denen neben Wasserdämpfen der Wasserstoff, der Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure, die schweflige Säure und die Salzsäure die wichtigsten sind; der heutige Vortrag beschäftigte sich vorzugsweise mit der Salzsäure.

Der Vortragende hatte Gelegenheit, die Entwickelung der Salzsäure in grösserem Massstabe wiederholt zu beobachten: das eine Mal während der Thätigkeit des *Vesuvs* im Jahre 1841. In dem Erhebungskrater dieses Vulkans, dem *Monte Somma,* steigt der eigentliche, thätige Aschenkegel empor, in dessen Krater sich damals nur ein einziger, 14—20 Fuss hoher Eruptionskegel gebildet hatte. Aus diesem strömte eine gewaltige, 30—40 Fuss im Umfang besitzende Dampfsäule, welche des Nachts in allen Nüancen des Roth erglühte; sie wurde in Intervallen von wenigen Minuten unter heftigen Explosionen durch das Herausschleudern glühender Schlackenmassen oft von Kinderkopfsgrösse unterbrochen oder besser verstärkt, welche das Annähern sehr gefährlich machten; der aufsteigende Dampf erwies sich *reich an freier Salzsäure.*

Bei einer zweiten Gelegenheit erforschte der Vortragende die Einwirkungen der exhalirten Salzsäure am *Hekla,* den er im Jahre 1846 kurz nach seiner letzten Eruption besuchte. Hier war zwar keine freie Salzsäure mehr in Gasform wahrnehmbar, aber die Gegenwart derselben liess sich aus der Menge der Chlorverbindungen erkennen, welche die chemische Analyse in dem mitgebrachten *Lavengrus* nachgewiesen hat. In einzelnen Fällen war auf der Oberfläche der Schlacken ein grosser Theil der Chlorverbindungen bereits durch die Einwirkung der gleichzeitig ausströmenden schwefligen Säure in schwefelsaure Salze

umgewandelt. In der Feuchtigkeit des vom höchsten Heklakrater entnommenen Bodens liess sich *freie Salzsäure* nachweisen.

Einige Laven zeigten eine glasirte Oberfläche; die Bildung derselben erklärt sich aus der Einwirkung der von den Vulkanen ausgeschiedenen Chlorverbindungen und des Wasserdampfes auf die Silicate der Schlacken und gestattet zugleich einen Schluss über den Ursprung der freien Salzsäure selbst. Derselbe Vorgang, welcher bei unseren Töpfergeschirren durch Einwirkung des Chlornatrium (Kochsalz) auf die Silicate die Glasur entstehen lässt, während Salzsäure in Gasform entweicht, wiederholt sich im Grossen in den vulkanischen Heerden, und muss auch dort die Entbindung der Salzsäure-Dämpfe zur Folge haben. Dass auch in den Vulkanen das hierzu erforderliche Kochsalz nicht fehlt, beweist die massenhafte Bildung desselben, wie sie bei den Eruptionen des Vesuvs im Jahre 1791 und 1822, so wie mehrere Male am Hekla beobachtet worden ist. Glasirte Schlacken, die auf die erwähnte Weise entstanden waren, wurden von einem gegenwärtig erloschenen Feuerschlot vorgelegt, welcher zwischen *Laugarvatn* und *Thingvallavatn* aus der Ebene in Gestalt einer hohen Säule plötzlich aufsteigt.

Den vulkanischen Chlorverbindungen verdanken auch die *Eisenglanzkrystalle* ihre Entstehung, welche auf manchen vulkanischen Schlacken beobachtet werden; sie bilden sich in ganz ähnlicher Weise auch in unseren Laboratorien durch die Einwirkung von Chlorverbindungen auf die eisenhaltige Thonmasse der Oefen, wie ein vorgelegtes Präparat anschaulich machte.

Endlich steht auch der *Salmiak* (Chlorammonium), der in grossen Mengen bei den meisten vulkanischen Eruptionen oft fast ganz rein gefunden wird, mit den Salzsäureexhalationen in Zusammenhang. Derselbe wird keineswegs, wie man gewöhnlich annimmt, als solcher fertig aus den Krateren ausgeschieden; sondern er entsteht erst nachträglich durch die Einwirkung der freien Salzsäure und der in der Lava enthaltenen Chlorverbindungen auf *organische Substanzen*. Indem nämlich die glühende Lava über den pflanzenreichen Rasen hinwegströmt, so geht der Chlorgehalt der Lava, der 0,2—0,5 p. C. beträgt, mit dem Stickstoff und Wasserstoff der zerstörten Vegetation eine Verbindung ein, welche in Salmiakhaltigen Fumarolen aus den

Spalten der Lava hervorbricht. Wie gross die so erzeugte Salmiakmenge ist, lässt sich aus der Thatsache ermessen, dass ein Quadratmeter Rasen bei der Destillation 223 Gramm Salmiak geben kann. Daher findet man am Hekla die Salmiakdämpfe nicht am Krater selbst und in der Lavamasse, wo diese über ein vegetationsleeres Erdreich hinwegfliessen, sondern erst an der Gränze des Stroms, besonders reichlich an einer Stelle, wo derselbe ein durch üppige Vegetation ausgezeichnetes *Tún* (das sorgfältig gehegte Wiesenland der Isländer) begraben hat. Solche Salmiakdämpfe können noch lange nach der Eruption sich entwickeln, da die Lava noch viele Jahre lang im Innern glühend bleibt.

Wenn endlich die vulkanische Thätigkeit an einem Punkte aufhört, so ist es nicht weil sie überhaupt erloschen ist, sondern weil sie sich von der Oberfläche nach ihrem eigenen Heerde, dem glühenden Erdkern, zurückgezogen hat. Dass hier dieselben Vorgänge stattfinden, die wir nur von Zeit zu Zeit durch die Eruption in unsere Nähe gerückt finden, erleidet keinen Zweifel; und es werden daher auch dieselben Gase und dieselben Verbindungen im Innern der Erde erzeugt werden, welche wir als vulkanische Producte kennen gelernt haben. Hieraus wird es erklärlich, wenn aus der Tiefe aufsteigende Quellen diese Dämpfe und die aus den Gasen erzeugten Salze aufnehmen und zu Tage fördern, und *wir haben demnach in diesen Erscheinungen den Schlüssel zu suchen für die Bildung einer gewissen Classe von Mineralwässern.*

Der Redner schloss mit dem Versprechen, in einem zweiten Vortrage auch die übrigen aus den Vulkanen aufsteigenden Gase betrachten zu wollen. (Schles. Ztg.)

---

2) Versuche über den Uebergang von Farbstoffen in den Harn.

Kletzinsky (Archiv f. physiol. u. pathol. Chemie u. Mikroskopie von Heller. Neue Folge. Jahrg. 1852, Heft 1 u. 2) hat Versuche hierüber mit Saffran und Hämatoxylin angestellt. Das Saffranpigment wird mit Salpetersäure in rascher Folge roth, bläulich und grün gefärbt, ähnlich dem Gallenpigmente. Dagegen färbt es sich durch Schwefelsäure blass lila und durch Baryt-

wasser roth, was das Biliphäin nicht thut. Nach dem Genusse von Saffran konnte durch diese Reaction kein Polychroit wahrgenommen werden, während der Harn beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure einen starken Saffrangeruch gab. Auch in den Fäcibus konnte es nicht nachgewiesen werden. Auch das Hämatoxylin geht nicht in den Harn über.

---

3) Xenotime aus der Goldgegend von Georgia.

Prof. Gibbes erhielt vor ungefähr zwei Jahren aus den Goldwäschen von Clarksville in Georgia ein Stück Ausschuss, welches blaue oktaedrische Krystalle mit den Winkeln des Xenotimes enthielt. Die Begleiter waren Zirkon, Rutil, Cyanit, Eisenglanz, Granat und Quarz. Es wurde bei der chemischen Untersuchung eine reichliche Menge Phosphorsäure gefunden.

Auch Prof. C. W. Shepard hat Xenotime in dem Goldsand aus den Wäschen von Mc. Dowal in Nord-Carolina entdeckt. (Sillim. Amer. Journ. XIII, 143.)

---

4) Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin.

Von Biot.

(Compt. rend. XXXIV, 149.)

Man hat noch nicht untersucht, ob das Populin Rotationsvermögen besitzt. Da ich nicht in dem Besitze dieser Substanz bin, so konnte ich mir darüber keine Gewissheit verschaffen.

Bouchardat hat seit langer Zeit gezeigt, dass das natürliche Salicin, in reinem oder sehr schwach angesäuertem Wasser gelöst, die Polarisationsebene nach links ablenkt. Seine Wirkung ist in dieser Hinsicht kräftig, der der Zuckerarten und des Quarzes gleich.

Nehmen wir an, dass das Populin selbst mit Rotationsvermögen begabt sei. Wenn der Körper, welchen Piria daraus abgeleitet hat, mit dem natürlichen Salicin identisch ist, so muss er die nämlichen optischen und krystallographischen Eigenschaften wie dieses haben. Alsdann wird man die fortschreitenden Veränderungen der Form und des Rotationsvermögens zu stu-

diren haben, je nachdem die chemische Umwandlung bewirkt wird. Dieses wird eine ganz derjenigen analoge Untersuchung sein, welche Pasteur vor zwei Jahren über die aus dem Asparagin abgeleitete Asparaginsäure und Aepfelsäure mitgetheilt hat.

Wenn hingegen das von Piria erhaltene Product das Rotationsvermögen des natürlichen Salicins nicht besitzt, so wird es nicht mit ihm identisch, aber isomer sein, und wird von ihm molekularisch unterschieden werden müssen. Das Studium dieser Isomerie wird dann den Gegenstand einer optischen und krystallographischen Arbeit liefern, ganz ähnlich der, welche Pasteur über die künstliche Asparaginsäure von Dessaignes und über die daraus abgeleitete ebenfalls inactive Aepfelsäure mitgetheilt hat. Die Resultate werden nicht weniger fruchtbar sein, weil das natürliche Salicin active Derivate giebt, welche man vergleichungsweise mit ihren Eigenschaften und Formen in ihre inactiven correspondirenden Verbindungen verfolgen muss.

Ich betrachte jetzt den entgegengesetzten Fall, den, wo das Populin kein Rotationsvermögen besässe. Würde dann das künstliche Salicin Piria's mit einem solchen begabt sein, so wäre diess eine wichtige Entdeckung; denn diess wäre das erste Beispiel eines activen Körpers, welches künstlich aus einem inactiven Körper abgeleitet würde. Wenn hingegen, wie man erwarten muss, das künstlich aus dem inactiven Populin abgeleitete Salicin ebenfalls inactiv wäre, so würde es dem natürlichen isomer sein. Alsdann würde die Vergleichung dieser Producte und ihrer Derivate der nämlichen Ordnung der Gegenstand eines ganz ähnlichen Studiums sein, welches die erwähnte Abhandlung Pasteur's enthält.

---

5) Analyse des Wassers des todten Meeres und des Jordans.

Von Boutron-Charlard und O. Henry.

(*Journ. de pharm. et de chim. tom. XXI, Mars 1852, p. 161.*)

Analyse des Wassers des todten Meeres.

Wiewohl das Wasser des todten Meeres zu verschiedenen Zeiten der Gegenstand analytischer Untersuchungen gewesen ist, so finden doch zwischen den verschiedenen Angaben über die

Menge des Rückstandes und über die Natur der darin vorkommenden Salze bekanntlich so beträchtliche Abweichungen statt, dass es nicht überflüssig schien, die Analyse dieses Wassers zu wiederholen.

Das zur Analyse dienende Wasser war den 2. April 1850 an dem westlichen Ufer des todten Meeres, zwei Stunden vom Jordan entfernt, geschöpft worden.

Die Analyse ergab in 1000 Grammen Wasser:

Chlornatrium	70,03
Chlorkalium	1,66
Chlormagnesium	56,96
Chlorcalcium	6,80
Schwefelsaures Natron, Schwefelsaure Magnesia, Schwefelsaurer Kalk	2,33
Kohlensaure Erden	9,53
Kieselsäure u. organ. Stoffe	2,00
Bromür, Nitrat, Eisenoxyd	Spuren
	149,31

Wasser des Jordan's.

Dieses Wasser wurde den 2. April 1850 an der Stelle geschöpft, an welche sich gewöhnlich die Pilger begeben und die zwei oder drei Stunden vom Ausflusse desselben entfernt ist. Es war hell, ohne bemerkbaren Geschmack, von schwachem Geruch nach Steinöl und 1000,84 spec. Gewicht.

1000 Grm. Wasser enthielten

Chlornatrium	0,525	Grm.
Chlormagnesium	0,250	„
Chlorkalium	Spuren	
Schwefelsaures Natron, Schwefelsaure Magnesia	0,075	„
Doppeltkohlensaure Erden	0,152	„
Kieselerde, Org. stickstoffhaltiger bituminöser Stoff	0,050	„
	1,052	„

---

6) Einwirkung des Chlorzinks auf die Cellulose.

Von Barreswil und Rilliet.

(Journ. de pharm. et de chim. tom. XXI, Mars 1852, p. 205).

Das Chlorzink, welches eben so wie die Schwefelsäure die Eigenschaft hat, den Alkohol in Aether zu verwandeln, bildet auf analoge Weise wie jene aus dem Stärkemehl und dem Zellstoff Zucker.

Wenn in eine concentrirte heisse Auflösung von Zinkchlorür ein Blatt feines Filtrirpapier getaucht wird, so löst sich dieses unter Aufschwellen zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Das so gelöste Papier verwandelt sich vollkommen in Zucker, welcher sich weiter umändert. Wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure wird auch hier zuerst eine Modification beobachtet, welche der Zuckerbildung vorausgeht. Das Papier, welches vorher durch Jod nicht gefärbt wurde, färbt sich sogleich dunkelblau, sobald es mit dem Chlorzink in Berührung gekommen ist.

Dieser Versuch erinnert an den von Payen; er gelingt sehr leicht. Das Chlorzink ist übrigens nicht die einzige Substanz, welche dem Papier und der Holzfaser diese Eigenschaft mittheilt; auch Aetzkali und Natron verändern und schwellen die Cellulose auf dieselbe Weise an wie das Chlorzink.

---

7) *Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers im Lichte.**)

Die nachstehenden Beobachtungen machte Herr J. J. Pohl, erster Adjunct am chemischen Laboratorium des k. k. polytechn. Instituts, gelegentlich bei Ausführung der Analysen der Seesalze von S. Felice und Trapani, welche er in Gemeinschaft mit Prof. Schrötter unternahm.

Lässt man Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur am Tageslichte längere Zeit mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt stehen, so wird es dunkelviolett bis schwarz gefärbt, durch Bildung von Silberchlorür Ag_2Cl, und dieselbe Erscheinung tritt bei trockenem Chlorsilber, nur langsamer ein. Obwohl bis jetzt mehrere Substanzen bekannt sind, welche die Schwärzung des Chlorsilbers am Tageslichte verzögern oder gänzlich verhindern, wie z. B. Aufbewahrung im Vacuum über Schwefelsäure, Bedeckung mit einer Weingeist-Schicht,**) gleichzeitiges Vorhandensein von Chlorkalium oder Chlornatrium, Chlorwasser, schwe-

---

*) Sitzungsberichte d. Kais. österr. Akad. d. Wissensch. Jahrg. 1851. VI. Band, 5. Heft.

**) Seebeck, Poggend. Ann. 9. Bd., S. 172.

felsaurem Eisenoxyd,*) Salpetersäure von 1,40 Dichte,**) Quecksilberchlorür***) etc., so ist, so viel mir bekannt, nirgends die Thatsache angeführt, dass blosse Temperatur-Erhöhung bei Vorhandensein von Wasser das Schwarzwerden des Chlorsilbers am Lichte verzögere.

Wird nämlich mittelst Chlorwasserstoffsäure Chlorsilber aus einer 60 bis 80° C. heissen Flüssigkeit gefällt, und das Ganze immer bei obiger Temperatur erhalten, so findet selbst nach dreimal zwölfstündigem Stehen am Tageslichte keine Schwärzung statt; dieselbe tritt jedoch sogleich ein, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf jene der umgebenden Luft herabsinkt. Diess geht so weit, dass bereits am Lichte dunkel gewordenes Chlorsilber durch Erwärmen wieder auffallend lichter wird. Niemals aber konnte ich es dahin bringen, das bereits gedunkelte Chlorsilber vollkommen zu entfärben, sondern es behielt immer einen Stich ins Grau-Violette. Um gewiss zu sein, dass die eben erwähnten Erscheinungen bloss von der erhöhten Temperatur und nicht von der Einwirkung anderer, zufällig vorhandener Substanzen herrührte, ward ein Gegenversuch unter ganz gleichen Umständen angestellt, indem ein und dieselbe Flüssigkeit in zwei Theile getheilt und aus dem Einen die Fällung des Chlorsilbers bei etwa 16° C., aus dem Anderen aber bei 78° C. vorgenommen wurde. Das heiss gefällte und bei erhöhter Temperatur erhaltene Chlorsilber blieb am Tageslichte weiss, das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete wurde aber in kurzer Zeit dunkel gefärbt. Ich versuchte auch Chlorsilber, das durch's Licht geschwärzt und mit organischen Substanzen, wie Papier, in Berührung war, durch Erwärmen wieder lichter zu machen, allein ohne Erfolg, so dass die oben angeführten Erscheinungen nur bei Ausschluss aller organischen Substanzen einzutreten scheinen, wohl ein Grund, warum dieselben noch nicht beschrieben sind, da nur selten Chlorsilber bei Ausschluss aller organischen Substanzen zu Versuchen benutzt wird.†)

---

*) Wetzlar, Schweigger's Journal für Chemie u. Physik. 53. Bd. Vogel, Journal f. prakt. Chemie. 20. Bd., S. 365.

**) Wittstein, Buchner's Repertorium für Pharm. 63. Bd. S. 220.

***) H. Rose, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Braunschweig 1851, 1. Bd. S. 171.

†) Nachdem Obiges bereits der kaiserl. Akademie vorgelegt war,

Eine andere seit langem am weissen Chlorsilber bemerkte Eigenschaft ist die, vor dem Schmelzen durch's Rosenrothe citronengelb zu werden.*) Ich fand bei der Ausführung der oben erwähnten Analysen, dass selbst das am Lichte dunkelviolett gewordene Chlorsilber kurz vor dem Schmelzen die Farbe durch's Rosenrothe in's Citronengelbe umwandelt. Nach dem eben Gesagten hat man also ein leichtes Mittel zur Hand, die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte bei genauen Analysen zu verhindern, da dieselbe immer zu Verlusten Veranlassung giebt, welche, wenn auch sehr klein, dennoch mittelst unserer höchst empfindlichen Wagen merkbar sind.

---

8) Seife mit Stärkezusatz.

Von J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.)

Unter den vielen Verfälschungen, welchen die gewöhnliche Seife, als Gemenge mehrerer fettsauren Salze mit der Basis Kali oder Natron, ausgesetzt ist, hat ausser den immer mehr überhand nehmenden Ueberfüllungen und Ueberschleifungen mit Wasser, dem Versetzen mit Schwerspath, Kreide, Thon etc., die Vermischung der Seife mit Stärke, besonders in Frankreich, sehr um sich gegriffen. Obwohl der Stärkezusatz bei den sogenannten Seifenkugeln *(savonettes)* ein ganz gewöhnlicher ist, ja von Vielen bei diesem Handelsartikel, zur Bindung und Verminderung der Sprödigkeit, als nothwendig erachtet wird, und 10 bis 50 p. C. der ganzen Seifenmasse beträgt, so wurde bis zur neuesten Zeit bei den glatten Seifen, welche in Rigeln vorkommen, ein Gehalt an Stärke immer als Verfälschung angesehen.

---

kam mir ein Aufsatz von Niepce über Photographie auf Glas etc. *(Comptes rendus 1850, Nr. 8)* zu Gesicht, in welchem ebenfalls die Einwirkung der Wärme auf das Chlorsilber erwähnt wurde. Mit Chlornatrium oder Chlorammonium gefälltes und am Lichte schwarz gewordenes Chlorsilber wird nämlich beim Erwärmen nach Niepce wieder farblos. Da aber diess Alles ist, was in dem französichen Aufsatze über den Einfluss der Wärme auf das Chlorsilber angeführt wird, so glaubte ich keinen Grund zu haben, obige Notiz zurückzunehmen.

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. 3. Bd. S. 619.

Vor etwa drei Jahren kam aber in Wien unter dem Namen *Wirthschaftsseife* ein Product im Handel vor, welches beträchtliche Mengen Stärke enthielt und vor gewöhnlicher Seife den Vorzug haben sollte, bei verhältnissmässig billigem Preise sehr ausgiebig zu sein, so wie keine krystallinische Substanz auswittern zu lassen. Ich hatte Gelegenheit, das Verfahren bei Bereitung dieser Seife kennen zu lernen, und theile dasselbe, da daraus kein Geheimniss gemacht wurde, hier mit, eben so sollen die Resultate der Analyse dieser Seife und ihre Eigenschaften angegeben werden.

Zur Erzeugung von 100 Pfunden Seife nimmt man 6 bis 10 Pfund Stärke, ferner eine Soda-Aetzlauge von 18° Beaumé oder 1,145 Dichte bei 15°6 C., bereitet aus 100 Pfunden Soda und 110 Pfunden Kalk, von welcher Lauge 40 Pfund auf 60 Pfund Fett zuzustechen sind. Als Fett kann entweder bloss Talg, oder der Billigkeit halber ein Gemenge von diesem mit andern Fettarten, z. B. Fischthran, verwendet werden. Die Bereitung der Seife geschieht auf kaltem Wege durch Rühren, und die Stärke ist gleich beim Beginn dieser Operation einzumischen. Die auf solche Weise erzeugte Seife ist im Innern vollkommen gleichförmig, an den frischen Schnittflächen ziemlich weiss, fühlt sich sehr elastisch an, wird aber, längere Zeit dem Einflusse der atmosphärischen Luft dargeboten, an der Oberfläche durch Austrocknung holzbraun gefärbt. Die bei der Bereitung zugesetzte Stärke ist noch in der Seife mittelst Jodtinctur, durch die characteristisch blaue Färbung der Jodstärke nachweisbar, und unter dem Mikroskope sind die einzelnen meist stark aufgequollenen Stärkekörnchen zu erkennen, ja ein Theil davon ist in Folge der niedrigen Temperatur, der sie ausgesetzt waren, noch im unveränderten Zustande vorhanden. Es liess sich aber leicht mittelst des Mikroskopes ermitteln, dass die der untersuchten Seife zugesetzte Stärke — Weizenstärke war.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes dieser Seife wurden 10 Grammen davon abgewogen und dann so lange bei 150° C. in einem Luftbade getrocknet, bis der Gewichtsverlust constant blieb, er betrug nun 3,641 Grammen, die Seife enthielt daher 36,410 p. C. Wasser.

Die vorhandenen Fettsäuren wurden durch Zersetzen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und Aufsaugen der geschmol-

zenen Säuren in eine Wachsmasse von bekanntem Gewichte ermittelt. 4 Grammen getrockneter Seife gaben bei Anwendung eines Wachszusatzes von 10 Grammen einen nach dem Erkalten festen Fettklumpen, der 13,386 Grammen wog, in der Seife sind daher 53,826 p. C. an Fettsäuren vorhanden.

Zur Gewichtsermittlung der Stärke wurden 6,290 Grammen der im Handel vorkommenden Seife in Alkohol gelöst, von der ungelösten Stärke, die durch etwas braune Substanz verunreinigt war, abfiltrirt, und diese bei 120° C. getrocknet. Das Gewicht des Filters betrug 0,805 Grammen, mit der Stärke wog es hingegen 1,193 Grammen, was einen Procentgehalt an Stärke von 6,168 entspricht. Das in der Seife vorhandene Natron endlich wurde nicht direct, sondern durch die Differenz von der Summe 100 bestimmt, so dass an der Angabe des Natrongehaltes der Totalfehler der Analyse haftet.

Die procentische Zusammensetzung der mittelst Stärkezusatz erzeugten Seife ist daher folgende:

Fettsäuren	53,826
Stärke	6,168
Natron	3,596
Wasser	36,410
Zusammen	100,000 Theile.

9) *Basisch-chromsaures Ammoniak.*

Von J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. k. Academie d. Wissensch.)

Bei der Darstellung von neutralem, chromsauren Ammoniak durch freiwillige Verdunstung eines Gemisches von Chromsäure mit einem starken Ueberschuss von Ammoniak, erhielt ich bereits vor längerer Zeit, nach mehrwöchentlichem Stehenlassen der Flüssigkeit, ausser Nadeln von chromsaurem Ammoniak, mehrere grosse deutlich ausgebildete weingelbe Krystalle. Dieselben sind vollkommen durchsichtig, verwittern nicht an der atmosphärischen Luft, besitzen eine ziemliche Härte und geben ein citrongelbes Pulver. Der Geschmack der Krystalle ist salzig, hinterher metallisch zusammenziehend, sie reagiren schwach alkalisch und lösen sich in kaltem Wasser leicht mit goldgelber Farbe, die ausserordentlich tingirend ist. Beim jedesmaligen Erwärmen färbt sich diese Flüssigkeit dunkler gelb, giebt jedoch, bis zum Kochen erhitzt, reichlich Ammoniak ab. Für sich er-

hitzt, fangen die Krystalle schon vor 110° C. an nach Ammoniak zu riechen, zerspringen dabei theilweise mit Lebhaftigkeit, behalten aber auch zum Theil ihre ursprüngliche Form bei und geben bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen Chromoxyd als Rückstand, dem weder Kali noch Natron oder eine andere Basis beigemengt ist.

Eine Analyse dieser Krystalle, welche wegen des geringen mir zu Gebote stehenden Materials nur ein Mal und leider auch da nur mit kleinen Mengen Substanz angestellt werden konnte, gab folgende Resultate:

0,2272 Grammen Substanz lieferten nach dem Glühen im Platintiegel 0,1050 Grammen Chromoxyd, welchen 0,1375 Grm. Chromsäure*) entsprechen.

Unter der Voraussetzung, dass die Krystalle ausser der Chromsäure nur Ammoniumoxyd, H_4NO, enthalten, wäre also die procentische Zusammensetzung derselben:

Ammoniumoxyd	39,48
Chromsäure	60,52
Zusammen	100,00 Theile.

Dieser Zusammensetzung wird am nächsten durch die Formel

$$5H_4NO, 4CrO_3$$

Genüge geleistet, denn es wurde

	gefunden:	berechnet:
Ammoniumoxyd	39,48	39,06
Chromsäure	60,52	60,94
Zusammen	100,00 Theile	100,00 Theile.

Ich habe mich mehrfach bemüht, diese so ausgezeichnet krystallisirende Verbindung wieder zu erzeugen, jedoch ohne Erfolg, so dass ich mich mit der Angabe obiger Daten begnügen muss.

10) Nachweisungen.

Die Schwefelquelle zu Weilbach in Nassau ist von H. Will analysirt worden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852.)

Eine indirecte Methode, um Talkerde und Alkalien neben einander zu bestimmen, ist von List (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) beschrieben worden.

Ueber die unorganischen Bestandtheile einiger Wasserpflanzen ist von Schulz-Fleeth eine Untersuchung ausgeführt worden. (Poggend. Ann. 1851. 9.)

Ueber den in den Gallensteinen enthaltenen Farbstoff hat Heintz (Poggend. Ann. 1851, No. 9) Untersuchungen angestellt.

*) Das Aequivalent des Chroms zu 26,7 angenommen.

VII.

Ueber die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen.

Von

Prof. Dr. ***Lehmann.***

(Aus d. Sitzungsber. d. K. Sächs. Ges. d. Wissensch.)

Da ich mich nie davon überzeugen konnte, dass die eiweissartigen Stoffe zur Krystallisation absolut unfähig seien, habe ich mich, namentlich in der Hoffnung, dadurch den Weg zu einer genaueren Kenntniss jener chemisch noch so räthselhaften Stoffe zu bahnen, seit längerer Zeit mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt; trotz zahlloser vergeblicher Bemühungen bin ich doch damit nicht unglücklich gewesen, und hoffe darüber der Classe nächstens ausführliche Mittheilung zu machen. Für heute erlaube ich mir, nur über einige von mir und einigen meiner Schüler am Blute gemachte Beobachtungen zu referiren. Dr. Funke machte zuerst bei Gelegenheit der Untersuchung des Milzvenenblutes vom Pferde die Erfahrung, dass dieses Blut unter dem Deckplättchen beim allmählichen Eintrocknen während der mikroskopischen Beobachtung sich fast vollständig in prismatische Krystalle verwandele; später wurde auch gefunden, dass das Gesammtblut vieler Süsswasserfische krystallisationsfähig sei. Funke hat hierüber seine Beobachtungen bereits in Henle's und Pfeuffer's Zeitschrift für rat. Med. publicirt. Ich überzeugte mich, dass auch das Pfortaderblut der Pferde ganz ähnliche prismatische Krystalle liefere, als das Milzvenenblut. Dr. Zenker aus Dresden fand, dass in einem Falle von Leuchämie bei enorm vergrösserter Milz das Gesammtblut ganz in der Weise krystallisirbar war, wie sonst nur das Milzvenenblut. Dr. Kunde aus

Berlin sah das Gesammtblut gesunder und kranker Hunde ebenfalls prismatisch krystallisiren.

Die bekannte Entdeckung Reichert's, wonach auf der Decidua trächtiger Meerschweinchen tetraedrische Proteinkrystalle vorkommen sollen, leitete mich auf den Gedanken, dass diese Krystalle mit unsern Blutkrystallen nahe verwandt sein möchten, und in der That fand ich auf der Decidua solcher Thiere dieselben tetraedrischen Krystalle, wie sie auch Kunde aus gewöhnlichem Blute von Meerschweinchen erhielt. Andere als diese Bluttetraeder habe ich auf der Decidua nicht gefunden; ich fand auch das Blut der Mäuse und Kunde das der Ratten tetraedrisch krystallisirend. Letzterer entdeckte aber die eleganteste Krystallisation im Blute der Eichhörnchen; dasselbe liefert nämlich die schönsten und grössten sechsseitigen Tafeln (dem hexagonalen Systeme nicht angehörend), zuweilen sah ich auch wohl ausgebildete sechsseitige rechtwinklig abgestumpfte Säulen.

Es war glaublich, dass vielleicht das Pfortader- und Milzvenenblut dieser Thiere in Prismen krystallisirte, allein ich überzeugte mich, dass wenigstens das Pfortaderblut stets Krystalle von derselben Form liefert, wie das Gesammtblut; hierbei muss ich jedoch bemerken, dass es durchschnittlich minder geneigt zur Krystallisation schien, als das Blut aus andern Venen. Ueberhaupt ist aber sauerstoffreiches, künstlich mit Sauerstoff imprägnirtes Blut krystallisationsfähiger, als kohlensäurereiches. Blut von Vögeln habe ich aber mehrfach modificirter Versuche ungeachtet nicht zur Krystallisation disponiren können, ebensowenig gewöhnliches Menschenblut, Pferdeblut, Rindsblut u. s. w.

So interessant diese Beobachtungen an sich scheinen mögen, so war damit doch eigentlich nicht viel gewonnen, da man eben nur unter dem Deckplättchen jene Krystallisation erzeugen konnte. Es war leicht ersichtlich, dass zur Erlangung solcher Krystalle eine höchst allmähliche Verdunstung einzuleiten sei. Ich construirte daher verschiedene Apparate, durch welche man die Leitung der Verdunstung ziemlich in seine Gewalt bekam; dabei ist aber ein wesentliches Beförderungsmittel der Krystallisation die Zerstörung der Blutkörperchen; denn dass deren Inhalt das Krystallgebende ist, davon überzeugt man sich schon durch die mikroskopische Beobachtung sehr leicht (übrigens krystallisirt das Serum, selbst wenn es eine grosse Zahl Blutkörperchen

enthält, niemals). Wenn auch die Blutkörperchen nicht vollkommen zerstört zu werden brauchen, so müssen doch zur Herstellung jener Krystalle lebhafte endosmotische Strömungen zwischen Blutzelleninhalt und umgebender Flüssigkeit eingeleitet werden. Letztere bewerkstelligt man durch Wasser, besser noch durch Aether oder etwas Alkohol, am besten durch Wasser und Aether. So gemischtes Blut wurde in einen cylindrischen Apparat gebracht, der auf der einen Seite mit Schweinsblase, auf der andern mit einem Caoutchoukplättchen verschlossen war; durch das Caoutchouk liess ich aus wässrigem Spiritus so lange von demselben zutreten, bis das Blut sich zu trüben anfing; dann wurde der Apparat in eine Temperatur von 15 bis 20° C. gebracht; während nun Wasser durch die Blase, Spiritus durch Caoutchouk abdunstete, bildeten sich die schönsten Krystalle (beim Meerschweinchenblut bis zu $^3/_4$ Linien Durchmesser). Indessen bedarf es oft nur einer auf einer Seite mit Blase verschlossenen Caoutchoukröhre, deren andere Oeffnung mit einem Kork versehen ist, welcher von einer Capillarröhre durchbohrt ist, damit der Luftdruck dem Verdunsten durch die Blase kein Hinderniss in den Weg legt. Mit Wasser ausgelaugter Blutkuchen oder Blutkörperchensediment giebt übrigens die schönsten Krystalle.

Die tetraedrischen Krystalle des Meerschweinchenblutes sind in Wasser sehr schwer löslich; trotzdem bietet das Reindarstellen des krystallisirbaren Stoffs mancherlei Schwierigkeiten. Bis jetzt habe ich folgende als die zweckmässigste Methode befunden; die gesammelten Krystalle werden mit Wasser wiederholt geschlemmt, wodurch ein grosser Theil der Hüllen der Blutkörperchen und anderer neben den Krystallen ausgeschiedener Molecüle entfernt wird: allein die klebrigen Hüllen der Blutzellen haften nicht bloss an den Krystallen, sondern sind von diesen auch eingeschlossen; daher sind die Krystalle in Wasser von 40 bis 50° C. zu lösen und zu filtriren; die Flüssigkeit geht bei dieser Temperatur leicht durchs Filter; selbst ziemlich concentrirte Blutkörperchenlösung wird auf diese Weise leicht filtrirbar und von jenen Hüllenmembranen befreit. Das Umkrystallisiren geht übrigens nicht so leicht von Statten, als man wohl erwarten sollte; das Fehlen der Blutkörperchenhüllen, die der Krystallisation als Ansatzpunkt dienen, mag daran theilweise schuld sein.

Obgleich ich bereits mit den reineren Krystallen einige ana-

lytische Versuche angestellt habe, so ziehe ich doch vor, deren Mittheilung auf eine spätere Zeit zu verschieben, wo ich mit grösseren Mengen und reinerem Material gearbeitet haben werde. Für jetzt nur so viel, dass die Krystalle eine sehr grosse Menge Hydratwasser enthalten und an der Luft sehr schnell verwittern; das Verwittern geschieht aber nicht, indem die Krystalle pulvrig und undurchsichtig werden, sondern indem sie Risse bekommen und dann unregelmässige, hornartig erscheinende Stückchen von muschlichem Bruch bilden. Ihre Lösung gerinnt bei 62 bis 69° C., nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Alkohol, Mineralsäuren und alle andern Agentien, durch welche Proteinkörper sonst präcipitirt zu werden pflegen. Die Krystalle bestehen aus dem eiweissartigen Stoffe und Mineralsubstanz, analog der bekannten Harnzuckerkochsalz-Verbindung.

VIII.

Ueber einige Bestandtheile des Safrans *Crocus sativus.*

Von

Bernard Quadrat,

k. k. Professor der Chemie in Brünn.

(Sitzungsber. der kais. Akademie d. Wissensch.)

Der Safran enthält einen gelben Farbstoff *(Polychroit)*, welcher nach einer älteren Methode durch Ausziehen des wässerigen Extractes mit Weingeist dargestellt wurde. Nach Henry wurde diese fett- und säurehaltende Substanz durch Aether oder Alkalien noch gereinigt.

Ich versuchte Anfangs eine Reindarstellung des Farbstoffes durch Digeriren des im Handel vorkommenden reinen Safrans mit einer sehr verdünnten Kalilauge und nachfolgender Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure zu erzielen, worauf der erhaltene rothe Niederschlag mit Wasser, Aether und Alkohol gereinigt wurde.

Ich überzeugte mich jedoch bald, dass diese Methoden kein

reines Präparat liefern, und blieb nach vielen Versuchen bei der folgenden Darstellungsart.

Der Safran wurde vollständig mit Aether ausgezogen und hierauf mit Wasser ausgekocht. Die klare wässrige Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde versetzt und das rothe Bleisalz mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Das in Wasser vertheilte Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und der Niederschlag gut ausgesüsst.

Durch kochenden 40° Alkohol wurde dem Schwefelblei der beigemengte Farbstoff entzogen, der alkoholische Auszug im Wasserbade verdampft. Beim Concentriren bilden sich in dem Maasse, als Alkohol verdampft, schwefelgelbe Krystalle, welche, bei näherer Untersuchung, als reiner Schwefel sich herausstellen.

Die zur Trockene verdampfte Masse wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Trockne verdampft.

Die Ausbeute an Farbstoff ist nicht sehr bedeutend.

Der so dargestellte Farbstoff ist ein morgenrothes, geruchloses Pulver, welches im Wasser mit gelber Farbe löslich ist. Eine Spur einer alkalischen Basis vermehrt seine Löslichkeit in hohem Grade. In Alkohol leicht löslich löst sich der Farbstoff in Aether sehr schwer auf. Dem Lichte ausgesetzt verändert sich der reine Farbstoff erst nach sehr *langer* Zeit. Durch concentrirte Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure erleidet der Farbstoff verschiedene Veränderungen: concentrirte Schwefelsäure färbt ihn blau, Salpetersäure grün, welche Färbungen bald in andere übergehen; durch concentrirte Salzsäure wird die Flüssigkeit schwärzlich gefärbt unter Abscheidung brauner Flocken. Aus der wässerigen oder alkalischen Lösung des Farbstoffes scheiden verdünnte Mineralsäuren bräunlichrothe Flocken ab, welche jedoch nicht mehr der reine Farbstoff sind. Auch organische Säuren, wie Weinsäure, Gerbsäure und Gallussäure bewirken die Abscheidung rother Flocken.

Verdünnte Lösungen der Alkalien nehmen den Farbstoff sehr leicht auf, bilden salzartige Verbindungen, die im Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Im concentrirten Zustande wirken dieselben bei der Kochhitze des Wassers zerlegend auf den Farbstoff; man erhält bei der Destillation einen flüchtigen, ölichten Körper, welcher neutral reagirt. Dieser ölartige Körper verbreitet einen eigenthümlichen von dem des Safranöls differenten

Geruch, ist specifisch leichter als Wasser, verändert sich aber nach längerer Zeit in eine bräunliche Masse, die im Wasser untersinkt.

Wird der reine Farbstoff auf 120° erhitzt, so wird derselbe schwärzlich braun, bei 150° rothglänzend, bei 180° rothbraun unter Aufblähen und zerlegt sich gänzlich über 200° erhitzt.

Der Farbstoff enthält keinen Stickstoff.

Zur Verbrennung wurde der Farbstoff bei 100° getrocknet, und mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt.

0,346 Grm. Substanz gaben
0,6919 „ Kohlensäure und
0,1855 „ Wasser.

Die Analyse ergiebt für die procentische Zusammensetzung

54,54 Kohlenstoff,
5,96 Wasserstoff,
39,50 Sauerstoff.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel:

	Rechnung.	Versuch.
C_{20}	— 54,30	54,54
H_{13}	— 5,88	5,96
O_{11}	— 39,82	39,50

Die wässerige Lösung des Farbstoffs giebt mit basisch-essigsaurem Bleioxyde einen rothen Niederschlag, mit Kupferoxydsalzen einen grünen; eben so erfolgen gelbe Niederschläge bei Zusatz von Kalk- oder Barytwasser.

Zur Darstellung eines Bleisalzes wurde die wässerige Lösung des Farbstoffes mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, der morgenrothe Niederschlag ausgewaschen und bei 100° getrocknet,

Es gaben: 0,472 Grm. Bleisalz,
0,283 „ Bleioxyd = 59,96 p. C. Bleioxyd.

Daraus berechnet sich das Atomgewicht mit 537,5.

Ferner wurden 1,0775 Gr. Bleisalz mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt, und es wurden

0,8615 Grm. Kohlensäure und
0,224 „ Wasser erhalten.

Diese Zahlen entsprachen:

21,81 p. C. Kohlenstoff,
2,31 „ Wasserstoff.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende Formel:

	Rechnung.		Versuch.
C_{20}	120	21,55	21,81
H_{13}	13	2,33	2,31
O_{11}	88	15,80	15,92
3PbO	334,8	60,32	59,96
Atom	555,8		

Atom gefunden 537,5.

Nach Abzug des Bleioxydes resultirt:

C_{20}	54,30	54,47
H_{13}	5,88	5,77
O_{11}	39,82	39,76

Ausser dem abgehandelten Farbstoffe findet sich im Safran ein flüchtiges Oel, welchem er seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Durch einfache Destillation mit Wasser erhält man ein gelbes Oel, welches specifisch leichter als Wasser ist, einen angenehmen Geruch besitzt, nach kurzer Zeit sich in eine weissliche Masse verwandelt, die in Wasser gebracht, untersinkt.

Beim Verdunsten eines ätherischen Auszuges des Safrans erhält man einen gelblichen, fetten Körper, welcher mit heissem Wasser behandelt beim Erkalten eine schneeweisse Masse liefert, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 48° C. liegt. Dieser fette Körper löst sich in kochendem Alkohol, und krystallisirt zum Theil beim Erkalten heraus, ein anderer Theil (Oelsäure?) bleibt in Alkohol gelöst. Es gelingt auch, durch blosses Auskochen des Safrans mit absolutem Alkohol und Erkaltenlassen der Flüssigkeit feine Krystalle dieses Körpers zu erhalten.

Ausser dem Farbstoffe, Oel und Fett enthält der Safran Traubenzucker und eine, wie vorläufige Untersuchungen wahrscheinlich machen, neue Säure.

Beim Verbrennen liefert der Safran eine alkalisch reagirende Asche, welche Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselerde, Phosphorsäure, Chlormetalle, Kalk, Bittererde, Kali und Natron enthält. Vorwiegender als Kalkerde findet sich in der Asche die Bittererde.

Der Safran hinterlässt, einem Versuche zu Folge, 8,93 p. C. Asche.

Mit der Untersuchung der Zerlegungsproducte des Farbstoffes des fetten Körpers und der Säure bin ich so eben beschäftigt.

IX.

Notiz über *Richardsonia scabra.*

Von

Fr. Rochleder und Dr. ***Fr. Willigk.***

(Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch.)

Wir verdanken der Güte des Herrn Prof. Kosteletzky eine Quantität von Kraut und Wurzeln dieser in die Familie der Rubiaceen gehörigen Pflanze, die er im botanischen Garten cultivirte.

Wir führen hier bloss jene Versuche an, welche die Anwesenheit der Citronsäure in allen Theilen dieser Pflanze nachweisen. Ausser den allgemeinen Bestandtheilen der Pflanzen sind in der Richardsonia noch der brechenerregende Stoff, das Emetin, und eine Säure aus der Classe der Gerbstoffe enthalten.

Wir kommen auf die Zusammensetzung und anderweitigen Verhältnisse dieser Substanzen in einer eigenen Abhandlung zurück.

Das Kraut der Richardsonia wurde zerschnitten und mit Wasser ausgekocht. Das filtrirte braune Decoct wurde mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, wodurch ein schmutzig-braungelber Niederschlag entstand. Die darüber stehende Flüssigkeit war hellweingelb. Mit einer Lösung von 3basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, entsteht in letzterer ein lebhaft citrongelber Niederschlag, der seine Farbe einem Gehalte an einem Bleisalz der Gerbsäure verdankt. Er wurde mit Weingeist angerührt, mit Schwefelwasserstoff versetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt war und dann mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen, dann in eine grosse Menge Wasser eingetragen und zum Sieden erhitzt. Es bleibt ein bräunliches basisches Salz zurück, die davon abfiltrirte wässrige Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Alkohol einen weissen Niederschlag in voluminösen Flocken. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet.

0,7065 Substanz gaben 0,4165 CO_2 und 0,106 Aq.
0,5000 „ „ 0,315 PbO.
0,5480 „ „ 0,3455 PbO.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.	
56	Aeq.	Kohlenstoff	4200,0	15,88	16,07
33	„	Wasserstoff	412,5	1,56	1,65
51	„	Sauerstoff	5100,0	19,28	19,08
12	„	Bleioxyd	16734,0	63,28	63,20 63,04
			26446,5	100,00	100,00

$$C_{56}H_{33}O_{51} + 12PbO = C_{12}H_5O_{11}, 3PbO, HO + 2(C_{12}H_5O_{11}\left\{\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\}) + 5(C_4H_3O_3, PbO).$$

Der oben erwähnte graubraune Niederschlag, den essigsaures Bleioxyd in der wässrigen Abkochung des Krautes hervorbringt, wurde mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, die von dem ungelösten Theile abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Es entsteht ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag, der in Alkohol vertheilt, durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt wurde. Die Flüssigkeit, vom Schwefelblei abfiltrirt, wurde mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so erhaltene Flüssigkeit mit wässriger Bleizuckerlösung so lange versetzt, als der Niederschlag, der sich bildete, rein weiss erschien. Bei 100° C. getrocknet, gab derselbe folgende Zusammensetzung:

0,4801 Substanz gaben 0,2635 CO_2 und 0,0602 Aq.
0,384 „ „ 0,2515 PbO.
0,370 „ „ 0,2425 PbO.

Diess entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

			Berechnet.	Gefunden.	
56	Aeq.	Kohlenstoff	4200,0	15,21	14,96
31	„	Wasserstoff	387,5	1,40	1,39
49	„	Sauerstoff	4900,0	17,74	18,16
13	„	Bleioxyd	18128,5	65,65	65,49 65,54
			27616,0	100,00	100,00

$$C_{56}H_{31}O_{49} + 13PbO = 2(C_{12}H_5O_{11}, 3PbO) + C_{12}H_5O_{11}\left\{\begin{matrix}2PbO\\HO\end{matrix}\right\} + 5(C_4H_3O_3, PbO).$$

Es scheint uns überflüssig, noch mehr Salze von ähnlicher Zusammensetzung hier anzuführen, die aus dem Kraute der Richardsonia dargestellt wurden.

Die Wurzel dieser Pflanze wurde, in Stücke zerschnitten, mit Weingeist ausgezogen. Das wenig gefärbte Infusum wurde filtrirt und mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit nach Verjagen des überschüssigen Hydrothions mit einer Lösung von 3basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entstand in der farblosen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet wurde.

0,719 Salz gaben 0,258 CO_2 und 0,0676 Aq.
0,7397 Substanz „ 0,6137 PbO.
0,7305 „ „ 0,5635 PbO.

entsprechend folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.		Gefunden.	
56	Aeq.	Kohlenstoff	4200,0	9,73	9,77	
33	„	Wasserstoff	412,5	0,95	1,04	
51	„	Sauerstoff	5100,0	11,81	11,87	
24	„	Bleioxyd	33468,0	77,51	77,32	77,13
			43180,5	100,00	100,00	

$$C_{56}H_{33}O_{51} + 24PbO = 3(C_{12}H_5O_{11}, 3PbO, HO) + 5(C_4H_3O_3, 3PbO).$$

Ein Theil der Salze, wovon diese verschiedenen Analysen angestellt waren, wurde unter Wasser durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, und die concentrirte Flüssigkeit in einer mit Papier bedeckten flachen Schale sich selbst überlassen. Nach längerer Zeit bildeten sich schöne Krystalle von Citronsäure. Sie wurden gepulvert und im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, analysirt.

I. 0,249 Säure gaben 0,3425 CO_2 und 0,100 Aq.
II. 0,2785 „ „ 0,3805 CO_2 „ 0,1105 Aq.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

			Berechnet.		Gefunden.	
12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	37,50	37,51	37,27
8	„	Wasserstoff	100,0	4,16	4,45	4,41
14	„	Sauerstoff	1400,0	58,34	58,04	58,32
			2400,0	200,00	100,00	100,00

Die *Richardsonia scabra* enthält diesen Versuchen zu Folge eine nicht unansehnliche Menge von Citronsäure in allen ihren Theilen, sie kömmt in dieser Beziehung mit den Stellaten, der *Rubia tinctorum, Asperula odorata,* überein.

Die Eigenschaft des essigsauren Bleioxydes, Doppelverbindungen mit andern Bleioxydsalzen einzugehen, ist schon lange bekannt, man kennt solche Verbindungen von essigsaurem Bleioxyd mit benzoesaurem, chinovasaurem etc. Bleioxyd. In seiner Abhandlung über die Citronsäure erwähnt Heldt, dass beim Auflösen von 3basisch-citronsaurem Bleioxyd in Salpetersäure und Erkalten zwar 2basisch-citronsaures Salz krystallisire, aber dass eine gewisse Menge von salpetersaurem Bleioxyd sich darin befinde, die durch Auswaschen nicht entfernt werden könne. Es giebt also auch eine Verbindung von citronsaurem mit salpetersaurem Bleioxyd.

Wir haben zur Controle reine, käufliche Citronsäure in Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung in Wasser gefällt, den gewaschenen Niederschlag bei 100° C. getrocknet zur Analyse verwendet.

0,3875 Substanz gaben 0,209 CO_2 und 0,0525 Aq.
0,480 Salz „ 0,3146 PbO.
0,3774 Salz „ 0,2470 PbO.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.	
72 Aeq.	Kohlenstoff	5400,0	14,90	14,71	
42 „	Wasserstoff	525,0	1,45	1,50	
66 „	Sauerstoff	6600,0	18,22	18,11	
17 „	Bleioxyd	23706,5	65,43	65,68	65,55
		36231,5	100,00	100,00	

Dieses Salz wurde auf einen Gehalt an Essigsäure geprüft, es wurde in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit in eine Retorte gegeben und destillirt, mit der Vorsicht, dass durch Spritzen nichts von dem Inhalte der Retorte in die Vorlage gelangen konnte. Das Destillat, was Schwefelwasserstoff hielt, wurde mit reinem kohlensauren Bleioxyd zusammengebracht, filtrirt und eingedampft. Es krystallisirte der Bleizucker in ausgebildeten Krystallen, die bei Zusatz von Schwefelsäure Essigsäure gaben.

Ausser der Citronsäure scheint in dem Kraute der Richardsonia noch etwas Aconitsäure enthalten zu sein, worüber uns fortgesetzte Versuche Gewissheit verschaffen werden.

X.

Untersuchung der Königs-Chinarinde.

Von

Robert Schwarz.

(Sitzungsber. d. kaiserl. östr. Akad. d. Wissensch.)

Diese Rinde, welche von *Cinchona lancifolia Mutis* herstammen soll, enthält zwei Basen, das Cinchonin und Chinin, und drei Säuren, die Chinasäure, Chinagerbsäure und Chinovasäure. Von einem Zersetzungsproducte der Chinagerbsäure, dem Chinaroth, hat sie eine eigenthümliche röthlichgelbe Farbe. Das Cinchonin und Chinin so wie die Chinasäure sind öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche die Ausmittelung ihrer Zusammensetzung zum Zwecke hatten. Ueber die Zusammensetzung der Chinagerbsäure und des Chinaroth ist bis jetzt nichts bekannt.

Wird die zerkleinerte Rinde mit Wasser ausgekocht, so kann man alle genannten Stoffe in diesem wässerigen Auszuge nachweisen. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann die Chinasäure und Chinagerbsäure vollständig der Rinde entzogen werden, nicht so das Chinaroth und die Chinovasäure, von welchen beiden Stoffen die Hauptmasse ungelöst in der Rinde zurückbleibt. Wird dagegen die mit Wasser erschöpfte Rinde mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen, so löst sich in diesem die ganze Menge Chinovasäure und das aus seinen Verbindungen durch die Salzsäure ausgeschiedene Chinaroth in dem Weingeiste auf, der dabei eine dunkelrothe Farbe annimmt.

Chinovasäure.

Wie eben erwähnt wurde, ist in dem wässrigen Decoct der Chinarinde von dieser Säure nur eine ganz geringe Quantität enthalten, die grössere Menge befindet sich in der mit Wasser ausgekochten Rinde. Es geht daraus hervor, dass sich die Chinovasäure in der Chinarinde wenigstens der grössten Menge nach im freien Zustande befindet, indem sie im Wasser beinahe ganz unlöslich ist. Durch Kochen der mit Wasser von allen löslichen Theilen befreiten Rinde mit einer dünnen Kalkmilch und Filtriren

des erhaltenen Decocts erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Chinovasäure in Form von gelatinösen Flocken fallen lässt. Man erhält auf diese Weise aus den echten Chinarinden eine Quantität von Chinovasäure, die nicht geringer ist als jene, welche man auf dieselbe Weise aus der Rinde der *China nova* darstellen kann.

Um die Chinovasäure rein zu erhalten, wird das in Wasser gelöste Kalksalz derselben mit Thierkohle behandelt und die durch die Kohle entfärbte filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt.

Der gelatinöse Niederschlag wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht mehr getrübt ward. Bei 100° C. getrocknet gab die so dargestellte Säure bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3000 Gr. Subst. gaben 0,758 Gr. Kohlens. u. 0,239 Gr. Wasser.
II. 0,3165 „ „ „ 0,7985 „ „ „ 0,2535 „ „

In 100 Theilen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{12}	72	68,57	68,90	68,80
H_9	9	8,57	8,85	8,87
O_3	24	22,86	22,25	22,33
	105	100,00	100,00	100,00

Alle Eigenschaften dieser dargestellten Substanz so wie ihre Zusammensetzung beweisen zur Genüge die Identität dieses Bitterstoffes mit der Chinovasäure oder dem sogenannten Chinovabitter, welches in der Chinarinde fertig gebildet enthalten ist und aus der Caincasäure (in der Wurzelrinde der Chiococca racemosa) künstlich dargestellt werden kann. Die Angaben von Winkler über das Vorkommen der Chinovasäure in den echten Chinarinden erhalten hierdurch ihre Bestätigung.

Chinagerbsäure.

Die ersten Versuche zur Reindarstellung dieser Säure wurden von Berzelius angestellt. Ich habe im Verlaufe meiner Untersuchung diese Versuche wiederholt und mich dabei überzeugt, dass es vortheilhafter ist, bei der Darstellung die Anwendung der Bittererde zu umgehen. Die Eigenschaften, welche

Berzelius von der Chinagerbsäure angiebt, stimmen so vollkommen mit denen überein, welche ich an diesem Körper beobachtet habe, dass ich eine wiederholte Aufzählung derselben für überflüssig erachte. Die Hauptschwierigkeit, welche man bei der Untersuchung dieser Säure zu überwinden hat, ist, die Neigung der Säure, Sauerstoff aufzunehmen, so dass es kaum gelingt, eine Säure zu erhalten, welche nicht eine gewisse Menge Sauerstoff absorbirte.

Es giebt kaum eine Substanz, welche sich so schnell mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft verbindet, als der Gerbstoff in den Chinarinden. Diese Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen kommt in noch viel höherem Grade der Verbindung der Gerbsäure mit Alkalien und alkalischen Erden in feuchtem Zustande zu, so zwar, dass die chinagerbsauren Alkalien ähnlich den Verbindungen der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Versuchen zu benutzen wären.

Zerstossene Chinarinde wurde mit Wasser ausgekocht, durch Leinwand geseiht, und mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, die etwas Chinaroth annahm und sich braunroth färbte. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen braunrothen Niederschlag, der unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei filtrirte Flüssigkeit lieferte, mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, einen braunrothen Niederschlag, welcher in Essigsäure gelöst wurde, wobei ein grosser Theil desselben ungelöst blieb. In dem Schwefelblei bleibt bei dieser Behandlung Chinovasäure mit etwas Chinaroth zurück. Der grösste Theil von letzterem bleibt mit etwas Bleioxyd verbunden bei dem Behandeln mit Essigsäure ungelöst. Die essigsaure Lösung giebt mit Ammoniak versetzt einen schön lichtgelben Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und sodann durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche jetzt vollkommen frei von Gummi ist, wurde durch Zusatz von etwas alkoholischer Bleizuckerlösung von etwas Schwefelwasserstoff befreit und vom Schwefelblei abfiltrirt.

Durch einen weiteren Zusatz einer alkoholischen Bleizuckerlösung entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure in luftleeren Raum gebracht wurde. Es wurde dabei, um eine Oxydation auf Kosten

der geringen Menge der nach dem Auspumpen zurückgebliebenen atmosphärischen Luft zu verhindern, ein breiförmiges Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat in die Glocke gebracht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Zahlen:

0,3710 Gr. Subst. gaben 0,3525 Kohlens. u. 0,0715 Gr. Wasser,
0,3440 „ „ „ 0,1840 Bleioxyd.

Nach Abzug des Bleioxyds erhält man hieraus:

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	168	55,81	55,70
H_{13}	13	4,31	4,60
O_{15}	120	39,88	39,70
	301	100,00	100,00

Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes selbst wird nahezu durch die Formel $C_{28}H_{13}O_{15} + 3PbO$ ausgedrückt. Diese Formel lässt sich zusammengesetzt betrachten aus $(C_{14}H_6O_8, 2PbO) + (C_{14}H_6O_7PbOHO)$.

Denken wir uns das Bleioxyd in diesem Salze ersetzt durch aequivalente Mengen Wasser, so haben wir für die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure $C_{14}H_6O_7 + 2HO = C_{14}H_8O_9$.

Um das Hydrat der Chinagerbsäure zu erhalten, wird reines chinagerbsaures Bleioxyd unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Eisenvitriol und Kalihydrat verdunsten gelassen. Es blieb nach dem Verdunsten eine aufgeblähte, zerreibliche, gelbe stark hygroskopische beim Reiben elektrische Masse zurück von zusammenziehendem säuerlichen Geschmacke. Wie die folgende Analyse zeigt, hatte diese Säure in der kurzen Zeit, wo sie behufs der wiederholten Erneuerung der Schwefelsäure unter der Glocke mit Luft in Berührung kam, eine gewisse Menge von Sauerstoff aufgenommen, während ein Theil derselben in noch unverändertem Zustande zurückblieb.

0,3425 Gr. Substanz gaben 0,5620 Kohlensäure und 0,1695 Wasser.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{42}	252	44,84	44,75
H_{30}	80	5,33	5,49
O_{35}	280	49,83	49,76
	562	100,00	100,00

Die Formel $C_{42}H_{30}O_{35}$ lässt sich zerlegen in $2(C_{14}H_{10}O_{12}) + C_{14}H_{10}O_{11}$. Es haben demnach zwei Drittheile der Gerbsäure Sauerstoff aufgenommen, während ein Drittheil in unverändertem Zustande geblieben war.

Die Formel $C_{14}H_{10}O_{11}$ ist $= C_{14}H_6O_7 + 2HO + 2$ aq. Diese letzten zwei Aequivalente Wasser, welche aus dem Hydrat der Chinagerbsäure im luftleeren Raume nicht zu entfernen waren, wurden durch Erwärmen der Chinagerbsäure bei 100° C. in einem Strom von Kohlensäure-Gas auszutreiben versucht. Die dunkelrothe Färbung, welche die Substanz annahm, zeigte, dass hiebei eine Zersetzung stattgefunden hatte, was noch dadurch bewiesen wird, dass diese Säure beim Zusammenbringen mit Wasser sich nur theilweise auflöste, zum grossen Theile aber ihre Löslichkeit verloren hatte und als rothbraune harzartige Masse zurückblieb. Wird eine wässerige Lösung der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure zusammengebracht, so wird, wie schon Berzelius angegeben hat, die Säure dadurch gefällt. Vermischt man eine concentrirte wässrige Lösung der Chinagerbsäure mit etwas Salzsäure und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Sieden, so wird die Gerbsäure vollständig zerlegt und es scheidet sich ein schön rothgefärbtes Zersetzungsproduct in Flocken aus, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit lauchgrüner Farbe löst.

Wenn die Chinagerbsäure der trockenen Destillation unterworfen wird, so entwickelt sich ein äusserst schwacher Geruch nach Carbolsäure. Das Destillat, mit Wasser verdünnt, giebt alle Reactionen, welche die Phensäure nach R. Wagner characterisiren; so z. B. bringt eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid eine schön grüne Färbung ohne Niederschlag hervor, die auf Zusatz von Ammoniak in eine rothe übergeht. Eben so absorbirt diese wässrige Flüssigkeit auf Zusatz von einem Alkali mit grosser Begierde Sauerstoff aus der Luft. Zieht man die Formel der Phensäure $C_{12}H_6O_4$ von der Formel der Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9$ ab, so bleiben zwei Aequivalente von Wasser

und die Elemente von einem Aequivalent Oxalsäure übrig, die unter diesen Umständen in Form von einem Aequivalent Oxalsäure oder, was dasselbe ist, von einem Aequivalent Kohlenoxyd und Kohlensäuregas austreten können, wie folgendes Schema zeigt:

$$\begin{array}{r} C_{14}H_8O_9 \\ -C_{12}H_6O_4 \\ \hline H_2O_5 \\ C\,..\,O \\ C\,..\,O_2 \end{array}$$

Wenn sich bei der trocknen Destillation von Chinagerbsäure in der That Phensäure bilden sollte, was durch weitere Versuche mit Sicherheit noch festzusetzen ist, so würde diess auf eine nahe Beziehung in der Constitution zwischen der Chinagerbsäure und Chinasäure hindeuten, welche letztere bei der trocknen Destillation nach Wöhler's Untersuchungen nebst andern Producten Carbolsäure liefert. Bevor ich zu der Beschreibung der Versuche übergehe, die ich zur Darstellung des Chinaroth aus der Chinarinde unternommen habe, will ich einige Producte erwähnen, die in Hinsicht ihrer Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung eine grosse Uebereinstimmung mit dem Chinaroth zeigen und über die Bildung des Chinaroth aus der Chinagerbsäure Aufschluss zu geben geeignet sind. Eine Verbindung von reiner Chinagerbsäure mit Bleioxyd wurde statt im Vacuum bei 100° C. getrocknet. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Zahlen:

0,5095 Gr. Substanz gaben 0,4095 Gr. Kohlensäure und 0,1030 Gr. Wasser.

0,4550 Gr. Substanz gaben 0,2470 Gr. Bleioxyd.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet nach Abzug des Bleioxydes:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	72	47,67	47,92
H_7	7	4,63	4,85
O_9	72	47,70	47,23
	151	100,00	100,00

Eine wässrige Lösung von reiner Chinagerbsäure der Luft ausgesetzt, gab bei Zusatz von Wasser eine Trübung, und es schied sich eine rothbraun gefärbte Substanz aus, welche mit

Wasser gewaschen bei 100° C. getrocknet und bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigte:

0,2090 Gr. Substanz gaben 0,4245 Gr. Kohlensäure und 0,1070 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	216	55,38	55,35
H_{22}	22	5,64	5,68
O_{19}	152	38,98	38,97
	390	100,00	100,00

Die Formel $C_{36}H_{22}O_{19}$ lässt sich zerlegen in $3(C_{12}H_7O_6)+HO$. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der wässrigen Flüssigkeit, welche von dem oben beschriebenen Körper abfiltrirt war, entstand ein roth gefärbter Niederschlag, der mit dem vorhergehenden sehr viel Aehnlichkeit hatte und sich in Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich zeigte, und bei 100° C. getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,3255 Gr. Substanz gaben 0,4640 Gr. Kohlensäure und 0,141 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	72	38,91	38,87
H_9	9	4,86	4,81
O_{13}	104	56,23	56,32
	185	100,00	100,00

Dieser Körper lässt sich als ein Hydrat betrachten. $C_{12}H_9O_{13} = C_{12}H_7O_{11}+2HO$.

Nach dieser Anschauungsweise hätten wir hier drei Verbindungen, die auf zwölf Aequivalente Kohlenstoff und sieben Aequivalente Wasserstoff 6, 9 und 11 Aequivalente Sauerstoff enthalten, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$3(C_{12}H_7O_6)+HO$$
$$C_{12}H_7O_9$$
$$C_{12}H_7O_{11}+2HO.$$

Drücken wir die Zusammensetzung des Hydrats der Chinagerbsäure durch die Formel $C_{14}H_8O_9$ aus und ziehen hievon die Formel des sauerstoffärmsten Oxydationsproductes $= C_{12}H_7O_6$ ab, so bleibt die Formel der wasserfreien Ameisensäure C_2HO_3 übrig. Wenn daher zu dem Aequivalente der Chinagerbsäure 2 Aequivalente Sauerstoff treten, so kann dieselbe ein

Aequivalent Wasser, zwei Aequivalente Kohlensäure und ein Aequivalent Sauerstoff und den oben beschriebenen Körper $C_{12}H_7O_6$ liefern, der durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in $C_{12}H_7O_{11}$ übergehen kann. Die Bildung von Kohlensäure gleichzeitig mit der von Chinaroth ist schon von Berzelius nachgewiesen worden. Ich will jetzt zu der Beschreibung jener Versuche übergehen, die ich zur Darstellung des Chinaroth und zur Ausmittlung seiner Zusammensetzung angestellt habe.

Chinaroth.

Es wurde gepulverte Chinarinde, welche von den im Wasser löslichen Substanzen durch Auskochen befreit war, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, die stark rothbraun gefärbte Flüssigkeit liess mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt Chinovasäure und Chinaroth in voluminösen rothbraunen Flocken fallen.

Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und mit dünner Kalkmilch zum Kochen erhitzt, das Chinaroth geht hiebei eine in Wasser unlösliche Verbindung mit Kalk ein, während der chinovasaure Kalk sich in Wasser löst. Die mit heissem Wasser ausgewaschene Verbindung des Chinaroths mit Kalk wurde mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt und auf ein Filter gebracht, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd nicht mehr trübte. Das Chinaroth, dem auf diese Weise der Kalkgehalt entzogen war, wurde abermals in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure daraus niedergeschlagen, mit Wasser vollkommen ausgewaschen, in Weingeist gelöst und die von einigen Flocken abfiltrirte Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chinaroth stellte nach dem Trocknen eine chocoladenbraune im Wasser fast unlösliche Masse dar, die sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe in grosser Menge mit Leichtigkeit löst. Bei 100° C. getrocknet gab dieser Körper bei der Analyse folgende Resultate:

0,3455 Gr. Substanz gaben 0,6795 Gr. Kohlensäure und 0,167 Gr. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet, entspricht diess folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{12}	72	53,33	53,63
H_7	7	5,19	5,36
O_7	56	41,48	41,01
	135	100,00	100,00

Die Chinagerbsäure $C_{14}H_8O_9$ muss 3 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen um 1 Aequivalent von diesem Chinaroth und 2 Aequivalente Kohlensäure und 1 Aequivalent Wasser bilden zu können. Wird eine Lösung von Chinagerbsäure mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt und in einer Glasröhre mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, so wird das Volumen der Luft durch Absorption von Sauerstoff rasch vermindert. Hat die Absorption ihr Ende erreicht, so entwickelt sich auf Hinzubringen einiger Tropfen Schwefelsäure, Kohlensäuregas, welches dem Volumen nach bedeutend weniger beträgt, als die absorbirte Menge von Sauerstoff, und dabei scheiden sich aus der Flüssigkeit Flocken einer rothbraunen Materie, eingeschlossenem (?) Chinaroth, aus. Eben diese Fähigkeit der Gerbsäure in Verbindung mit irgend einer Base Sauerstoff aufzunehmen ist Ursache, der es zugeschrieben werden muss, dass in der Chinarinde eine so kleine Menge von Chinagerbsäure und eine verhältnissmässig grosse Menge Chinaroth enthalten ist, und selbst von dieser geringen Menge von Chinagerbsäure verliert man eine namhafte Quantität, wenn man versucht, sie darzustellen, indem sie grösstentheils in Chinaroth übergeht, während man, um sie von den übrigen Bestandtheilen zu trennen, eine Reihe von Operationen mit ihr vorzunehmen genöthigt ist. Der Schwierigkeit, eine grössere Menge von Chinagerbsäure im reinen und unveränderten Zustande sich zu verschaffen, ist es allein zuzuschreiben, dass die vorstehenden Versuche, die noch so manches zu wünschen übrig lassen, nicht vervielfältigt und weiter ausgedehnt wurden. Um die kleine Menge der Chinagerbsäure, mit welcher die obigen Versuche angestellt wurden, zu erhalten, mussten 48 Pfund Chinarinde in Arbeit genommen werden.

Die vorliegende Arbeit ist in dem Laboratorium des Herrn Professor Rochleder ausgeführt worden.

XI.

Ueber die Wurzel der *Rubia tinctorum.*

Von

Prof. **Rochleder.**

(Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. z. Wien v. 11. Decbr. 1852.)

*Zweite Abhandlung.**)

Ich habe in der ersten Abhandlung unter dem Namen Ruberythrinsäure eine Substanz beschrieben, welche sich durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien auszeichnet, durch deren Einwirkung sie sich in Zucker und Alizarin spaltet. Die Substanz war zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, vermuthet, dass die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrocknete Substanz noch Wasser enthalte und eine neu dargestellte Menge derselben bei 100° C. getrocknet.

Herr R. Schwarz erhielt bei der Analyse derselben von 0,2365 Substanz 0,4720 Kohlensäure, d. i. 54,42 p. C. Kohlenstoff. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab 54,54 p. C. Kohle. Es lässt sich also bei 100° C. aus der Ruberythrinsäure kein Wasser weiter austreiben.

Ich habe mich vergebens bemüht, die Spaltung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Zucker durch Emulsin zu bewerkstelligen, die Säure blieb unverändert. Dieses negative Resultat, bei Anwendung des Fermentes der Mandeln ist natürlich kein Beweis, dass nicht im Krapp oder andern Pflanzen Fermente enthalten sein können, welche diese Spaltung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Ich habe es für ganz überflüssig gefunden, Versuche über die Zusammensetzung des Alizarin und Purpurin anzustellen, da diese beiden Stoffe durch die Arbeiten von Schunk, Debus, Strecker und Wolff ohnedies genauer gekannt sind, als es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel der Fall war.

---

*) Vgl. d. Journ. LV, 385.

Ich halte es nicht für überflüssig, auf den in die Augen fallenden Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen dem Alizarin und einem Stoffe zu bestehen scheint, den ich vor neun Jahren gemeinschaftlich mit Herrn Heldt aus *Parmelia parietina* dargestellt und Chrysophansäure genannt habe. Nach den jetzt geltenden Atomgewichten*) berechnet, ist die Zusammensetzung dieser Säure nach den damals angestellten Analysen**) folgende:

		Berechnet.		Gefunden.	
20 Aeq.	Kohlenstoff	1500,0	68,18	67,91	68,10
8 „	Wasserstoff	100,0	4,55	4,56	4,60
6 „	Sauerstoff	600,0	27,27	27,53	27,30
		2200,0	100,00	100,00	100,00

Dieser Farbstoff wurde später von Schlossberger und Döpping in der Wurzel der Rhabarber gefunden und mit denselben Resultaten analysirt.

Die Formel $C_{20}H_8O_6$ lässt sich, wie schon damals bemerkt wurde, betrachten als Naphtalin $C_{20}H_8$ mehr 6 Aeq. Sauerstoff. Als Hydrat betrachtet, ist seine Formel $C_{20}H_7O_5 + HO$. Dieser Formel nach unterscheidet sich die Chrysophansäure von dem Alizarin durch ein Aequivalent Wasserstoff, das sie mehr, und ein Aequivalent Sauerstoff, das sie weniger enthält als letzteres. $C_{20}H_7O_5 = C_{20}H_6O_6 + H - O$. Demnach bestünde derselbe Zusammenhang zwischen Chrysophansäure und Alizarin wie zwischen Aldehyd und Essigsäure.

Der nahe Zusammenhang, der durch die Zusammensetzung angedeutet wird, erhält noch weiter in hohem Grade Wahrscheinlichkeit durch die grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Körper. Ich setze zur leichteren Uebersicht die entsprechenden Eigenschaften beider Stoffe neben einander.

Chrysophansäure.	*Alizarin.*
Goldgelbe Nadeln.	Orangegelbe Nadeln.
Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.	Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.

*) C = 75; H = 12,5.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Band XLVIII, p. 13.

Chrysophansäure.	*Alizarin.*
Beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser.	Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser.
Mit intensiv-gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.	Mit dunkelgelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.
Mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, ohne Zersetzung. Durch Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung in gelben Flocken unverändert fällbar.	Löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung lässt auf Zusatz von Wasser das Alizarin unverändert in gelben Flocken fallen.
Löslich in Kali und Natronlösung mit prachtvoll rother Farbe. Die Lösungen werden durch Säuren unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt.	Löslich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe in durchfallendem, veilchenblauer Farbe in reflectirtem Lichte. Die Lösung wird durch Säuren unter Fällung gelber Flocken entfärbt.
Die Auflösung in Ammoniak ist blutroth.	Die ammoniakalische Lösung ist purpurroth.
Die trockene Verbindung mit Kali ist indigblau.	Die Kali- und Baryt-Verbindung ist dunkelviolett.

Das Bleisalz der Chrysophansäure ist zinnoberroth wie das Bleisalz der Rubérythrinsäure. Die alkalischen Lösungen der Chrysophansäure sind von denen des Purpurin nicht zu unterscheiden.

Die Zahlen, welche Debus bei der Analyse des Purpurin und der Bleiverbindung desselben erhielt, führten ihn zur Formel $C_{15}H_5O_5$ und $C_{15}H_4O_4$, PbO. Strecker und Wolff berechnen dafür die Formeln $C_{18}H_6O_6$ und $5(C_{18}H_5O_5) + 6PbO = 4(C_{18}H_5O_5, PbO) + C_{18}H_5O_5, 2PbO$.

Das Purpurin giebt bei der Oxydation nach Strecker und Wolff dieselben Producte wie das Alizarin, Oxalsäure und Phtalsäure. Diese beiden Chemiker führen an, dass ein Unterschied von 2 Aeq. Kohlenstoff bei zwei nahe verwandten Körpern ein ungewöhnliches Verhältniss sei.

Diese Anomalie fällt weg, wenn man für das Purpurin die Formel $C_{60}H_{20}O_{20}$ annimmt. Die Formel der Bleiverbinduug von Debus ist dann $=C_{60}H_{16}O_{16}+4PbO$. Es sind vier Aequivalente Wasser durch vier Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Das Purpurin würde nach dieser Formel sich von dem Alizarin durch ein drei Mal so hohes Atomgewicht und 2 Aeq. Wasser unterscheiden, die es im freien Zustande mehr enthielte, als das Alizarin. Daraus wäre es erklärlich, warum es bei der Oxydation dieselben Producte wie das Alizarin liefert.

Ein Aequivalent Purpurin würde in drei Aeq. Alizarin unter Verlust von zwei Aequivalenten Wasser zerfallen, dieses Alizarin würde durch Zufuhr von Sauerstoff in Oxalsäure und Phtalsäure zerfallen.

Strecker und Wolff haben aus gegohrenem Krapp Purpurin frei von Alizarin erhalten. Es wäre denkbar, dass die Bildung von Purpurin hiebei analog der Bildung des Kartoffelfuselöles bei der Weingährung vor sich gegangen wäre. Wie Liebig in seinen *„chemischen Briefen“* bemerkt, können 2 Aeq. Kartoffelfuselöl gebildet werden, indem 5 Aeq. Alkohol, 6 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser abgeben. Wenn die Ruberythrinsäure bei der Gährung des Krappes sich zerlegt, können statt 1 Aeq. Zucker und 3 Aeq. Alizarin, Purpurin und Alkohol und Kohlensäure oder Purpurin und Milchsäure entstehen. Drei Aequivalente Alizarin $=C_{60}H_{18}O_{18}$ können unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff ein Aeq. wasserfreies Purpurin erzeugen.

Ich habe mich überzeugt, dass Krapp, an feuchten Orten aufbewahrt, wo er oberflächlich zu schimmeln begann, viel weniger Ruberythrinsäure enthielt, als zuvor.

Ich gehe nun auf eine andere Substanz über, die mit der Ruberythrinsäure im nächsten Zusammenhang steht, wenn sie nicht damit identisch ist. Anderson hat vor einigen Jahren eine Untersuchung über einige Farbstoffe der *Morinda citrifolia* (aus der Familie der Rubiaceae) veröffentlicht.*) Er fand in der Wurzel dieser Pflanze, die in Ostindien zum Färben dient, einen gelben Farbstoff, den er Morindin nannte, der durch Schwefel-

*) S. d. Journ. XLVII, 431.

säure und trockne Destillation in einen andern Farbstoff, das Morindon, übergeführt werden konnte. Dieses Morindon scheint nichts als Alizarin zu sein, das Morindin dagegen Ruberythrinsäure. Anderson stellte für das Morindin die Formel $C_{28}H_{15}O_{15}$, für das Morindon die Formel $C_{28}H_{10}O_{10}$ auf. Demnach entstünde das Morindon aus Morindin durch Verlust von 5 Aeq. Wasser.

Ich stelle hier wieder die Eigenschaften des Morindin, wie sie Anderson beobachtete, neben die entsprechenden Eigenschaften der Ruberythrinsäure, die ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben habe.

Morindin.	*Ruberythrinsäure.*
Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von gelber Farbe.	Ebenso.
Wird von Alkalilösungen mit rother Farbe aufgenommen.	Ebenso.
Löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser werden gelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen.	Ebenso.
Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd flockiger, scharlachrother Niederschlag.	Ebenso.
Kalk- und Barytwasser geben voluminöse rothe Niederschläge.	Ebenso.
Eisenchloridlösung giebt keinen Niederschlag, die Lösung ist braun.	Ebenso.
Die ammoniakalische Lösung giebt mit Alaunlösung einen rothen Lack.	Ebenso.
Beim Erhitzen entsteht gelbrother Dampf, der sich zu rothen Nadeln verdichtet, die in Alkalien mit violetter Farbe sich lösen. Es bleibt Kohle zurück.	Ebenso.

Anderson hat mit dem Morindin Zeuge, die mit Alaun- oder Eisenbeize versehen waren, nicht färben können, eben so wenig ist ein Färben solcher gebeizter Zeuge mit Ruberythrinsäure möglich. Der einzige Unterschied zwischen Morindin und Ruberythrinsäure ist der, dass Morindin nach Anderson aus einer siedenden, wässerigen Lösung sich in gallertigen Flocken ausscheidet, die keine Anzeichen von Krystallisation zeigen und beim Filtriren das Filter verstopfen, während eine heisse Lösung von Ruberythrinsäure beim Erkalten Flocken fallen lässt, die aus Krystallen bestehen.

Das Morindin gab bei der Analyse, die Anderson damit anstellte, 55,42 p. C. Kohlenstoff und 5,11 p. C. Wasserstoff im Mittel aus drei Verbrennungen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet. Die Zusammensetzung weicht von der, welche die Ruberythrinsäure besitzt, im Wasserstoffe gar nicht ab, im Kohlenstoffe differirt sie um 0,89 p. C. Ob dieses von einer Unreinigkeit herrührt oder nicht, konnte ich nicht nachweisen, da ich keine Wurzel von *Morinda citrifolia* und kein Morindin besass. Anderson giebt an, dass sein Morindin von einem kleinen Kalkgehalte durch Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert war, befreit worden sei. Es wäre sehr leicht möglich, dass dabei eine Spur Alizarin entstanden wäre, welche Beimengung sehr gering zu sein braucht, um den Kohlenstoffgehalt um 0,89 p. C. zu erhöhen, da das Alizarin bei 100° C. getrocknet um mehr als 14 p. C. Kohlenstoff mehr enthält, als die Ruberythrinsäure.

Die Identität des Morindon mit Alizarin ist ferner im höchsten Grade wahrscheinlich. Ich setze die Eigenschaften, so weit sie von Anderson vom Morindon angegeben wurden, neben die entsprechenden Eigenschaften des Alizarin.

Morindon.	*Alizarin.*
Krystallisirt beim Sublimiren in rothen Nadeln.	Gleichfalls.
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen beim Verdunsten krystallisirend.	Gleichfalls.

Morindon.	*Alizarin.*
Von Alkalien mit prächtig violetter Farbe auflöslich.	Ebenso.
Mit Baryt-Wasser kobaltblauer Niederschlag.	Mit Baryt-Wasser dunkel violetter Niederschlag.
Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenbeize versehene Zeuge violett und schwarz.	Ebenso.
Es entsteht aus dem gelben Morindin durch Einwirkung der Schwefelsäure und trokkene Destillation.	Bildet sich aus der gelben Ruberythrinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei der trockenen Destillation.

Die Analyse, welche Anderson mit dem Morindon anstellte gab Zahlen, die der Formel $C_{20}H_7O_7$, also Alizarin + einem Aequivalent Wasser besser entspricht, als der, welche Anderson darauf berechnete.

		Berechnet.	Gef. v. Anderson.
20 Aeq.	Kohlenstoff	65,57	65,81
7 „	Wasserstoff	3,83	4,18
7 „	Sauerstoff	30,60	30,01
		100,00	100,00

Die *Morinda citrifolia* scheint also denselben Farbstoff wie wie die *Rubia tinctorum* zu enthalten. Anderson hat diese Aehnlichkeit bemerkt, konnte sie aber damals nicht verfolgen, weil die Kenntnisse von den Farbstoffen des Krappes damals äusserst mangelhaft waren. Ich habe erwähnt, dass Anderson auf das Morindin die Formel $C_{28}H_{15}O_{15}$ berechnet hat. Die Analysen der Ruberythrinsäure entsprechen ebensowohl der Formel $C_{56}H_{31}O_{31}$ als der Formel $C_{72}H_{40}O_{40}$ wie die nebenstehende Berechnung zeigt.

		Berechnet.	Gefunden.	
56 Aeq.	Kohlenstoff	54,64	55,54	54,42
31 „	Wasserstoff	5,04	5,16	
31 „	Sauerstoff	40,32	40,30	
		100,00	100,00	

Die Analyse des ruberythrinsauren Bleioxyds stimmt ebenso nahe mit der Formel $C_{14}H_7O_7$, 2PbO.

		Berechnet.	Gefunden.
14 Aeq.	Kohlenstoff	22,70	22,74
7 „	Wasserstoff	1,89	2,00
7 „	Sauerstoff	15,13	15,82
2 „	Bleioxyd	60,20	59,44
		100,00	100,00

Ein kleiner Ueberschuss an Ruberythrinsäure und dagegen eine kleine Menge Bleioxyd weniger wären durch eine beim Auswaschen beginnende Zersetzung des Salzes erklärlich.

Ziehen wir den Bleioxydgehalt ab, so stimmt die Zusammensetzung der an das Oxyd gebundenen Substanz genau mit der Formel $C_{42}H_{22}O_{22}$.

		Berechnet.	Gefunden.
42 Aeq.	Kohlenstoff	56,00	56,07
22 „	Wasserstoff	4,89	4,93
22 „	Sauerstoff	39,11	39,00
		100,00	100,00

Diese Formel als die richtige angesehen, wäre die rationelle Formel der freien Säure $C_{56}H_{31}O_{31} = 4(C_{14}H_7O_7) + 3HO$. Das Bleisalz wäre $= C_{14}H_7O_7 + 2PbO$ oder noch genauer wäre die Substanz des Bleisalzes nach der Formel $C_{42}H_{22}O_{22} = 3(C_{14}H_7O_7) + HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung von Zucker und Alizarin würde nach der Gleichung vor sich gehen: $C_{14}H_7O_7 = C_{10}H_3O_3 + C_4H_4O_4$. — Die Gruppe $C_4H_4O_4$ würde durch Verdreifachung des Atomgewichtes $C_{12}H_{12}O_{12}$ = Zucker geben, während $C_{10}H_3O_3$ ein halbes Aequivalent Alizarin repräsentirt.

Dadurch kommt die Ruberythrinsäure in nahen Zusammenhang mit den übrigen in der *Rubia tinctorum* enthaltenen Stoffen. Die Rubichlorsäure, die sich in den Blättern, Stengeln und Wurzeln dieser Pflanze findet, ist nach der Formel $C_{14}H_8O_9$ zusammengesetzt. Die Gerbsäure in den Blättern hat die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_9$. Von dieser Säure findet sich in den Wurzeln eben so wenig eine Spur, als umgekehrt sich in den Blättern keine Spur von Ruberythrinsäure findet. Während die Gerbsäure der *China nova* zerfällt in Chinovaroth und Zucker nach dem Schema: $C_{14}H_8O_7 = C_2H_2O_2 + C_{12}H_6O_5$, zerfiele die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin in ganz ähnlicher Weise. $C_{14}H_7O_7 = C_4H_4O_4 + C_{10}H_3O_3$. Die Entstehung der Ruberythrinsäure scheint in den Stengeln der *Rubia tinctorum* stattzufinden. Während die untersten Theile der Stengel gelbe Farbestoffe enthalten, ist in der oberen Hälfte derselben nichts davon zu bemerken. Werden die Stengel zerquetscht so nehmen sie nach einiger Zeit an der Luft eine rothe Farbe an.

Die Menge der Ruberythrinsäure beträgt in der Wurzel des Krappes nicht mehr als beiläufig 1 Gramm auf 25 Pfd. der

lufttrockenen Wurzel; der levantinische Krapp enthält mehr als der in Europa gebaute von dieser Säure.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Arbeit gezeigt, dass alles Alizarin und Purpurin durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem wässerigen Krappdecoct ausgefällt werde. In ähnlicher Weise lässt sich Barytwasser anwenden. Ein Krappdecoct giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der, abfiltrirt und mit mässig starker Salzsäure übergossen, eine Lösung giebt, die chlorbaryumhaltig ist, während das Alizarin und etwas Purpurin zurückbleiben, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniakgas auf Alizarin bei erhöhter Temperatur beobachtet. In einer Kugelröhre befindliches Alizarin erwärmt sich, wenn Ammoniakgas darüber geleitet wird und färbt sich violett. Beim Erhitzen wird das Ammoniak ausgetrieben und das Alizarin nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Wird das Alizarin im Strome von Ammoniak bis zur Verflüchtigung erhitzt, so bleibt etwas Kohle und man erhält ein violettes pulverförmiges Sublimat, das in Wasser nur wenig löslich ist. Eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt, löst es sich mit der Farbe des Alizarin auf und durch Zusatz von Säuren werden orangegelbe Flocken von Alizarin gefällt.

In dem Krapp sind also folgende Stoffe enthalten:

Citronsäure, Pectinsäure, Ruberythrinsäure, Alizarin, Purpurin, Zucker, die letzteren drei Körper wahrscheinlich durch Zersetzung der Ruberythrinsäure gebildet, und Rubichlorsäure.

XII.

Notiz über die Kaffeebohnen.

Von

Prof. ***Rochleder.***

(Sitzungsbericht d. Kais. Akad. d. Wissensch. vom 11. Decbr. 1851.)

Schon vor längerer Zeit hat Schrader bei der Untersuchung der Kaffeebohnen die Beobachtung gemacht, dass der eigenthümliche Extractivstoff des Kaffees, d. h. ein Gemenge von

Kaffeegerbsäure mit kaffeegerbsauren Salzen und Caffeïn bei der trockenen Destillation eine krystallisirte Substanz liefere, die in ihrem Verhalten gegen Eisenoxydsalze Aehnlichkeit mit dem Producte der trockenen Destillation des Galläpfelgerbstoffes (Pyrogallussäure) habe. Ich unterwarf reine bei 100° C. getrocknete Kaffeegerbsäure der trockenen Destillation. Es destillirt unter Aufblähen der schmelzenden Masse anfangs Wasser, dann eine dicke Flüssigkeit von gelblicher Farbe und schwachem Geruch nach Carbolsäure über, welcher einige Tröpfchen eines braunen, dickflüssigen Oeles beigemengt sind. Dabei bleibt eine sehr grosse Menge einer blasigen Kohle in dem Destillirgefässe zurück. Wechselt man während der Destillation die Vorlage und fängt das Destillat für sich auf, welches dickflüssig ist, so erstarrt es alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse. Diese krystallisirte Materie besitzt alle Eigenschaften des Brenzcatechin.

Die Ausbeute ist sehr gering und mit Berücksichtigung der grossen Menge zurückbleibender Kohle und gebildeten Wassers, lässt sich der Process der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure durch folgendes Schema, als der Wahrheit zunächst kommend, versinnlichen: 2 Aequivalente Kaffeegerbsäure $= C_{28}H_{16}O_{14}$ $= \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Brenzcatechin}} + C_{16} + 10$ Aq.

Wir sehen, dass durch Einwirkung der Wärme eine Spaltung der Kaffeegerbsäure eintritt, analog derjenigen, welche diese Säure erleidet, wenn sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali der Luft ausgesetzt wird. Das Product, das unter diesen Umständen sich bildet, enthält ebenfalls $C_{12}H_5$ nur mit einer andern Menge von Sauerstoff verbunden.

Die Bildung von Brenzcatechin aus der Kaffeegerbsäure bringt diese Säure in nähere Beziehung zum Catechin, welches in einer Pflanze derselben natürlichen Familie (*Uncaria Gambir.*) gebildet wird.

Ich habe den Versuch, die Spaltung der Kaffeegerbsäure durch Einwirkung mässig verdünnter Säuren bei der Siedhitze des Wassers zu bewirken, ohne Erfolg gemacht. Nach achtstündigem Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Kaffeegerbsäure unter zeitweisem Ersatz des ver-

dunsteten Wassers hatte sich durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft etwas Viridinsäure gebildet, der grösste Theil der Säure aber war unverändert geblieben.

Ich habe bemerkt, dass die Kaffeegerbsäuse ein eigenthümliches Oxydationsproduct liefert, wenn sie der Luft in einer Lösung dargeboten wird, die doppelt kohlensauren Kalk enthält.

Das dabei entstehende Product ist stets von Viridinsäure begleitet, es ist aber in Wasser, besonders bei Gegenwart einer freien Säure, unlöslich, von violettschwarzer Farbe; die Kalkverbindung ist ebenfalls dunkel violett.

Pfaff hat angegeben, dass das wässerige Decoct der Kaffeebohnen durch Bleizuckerlösung gefällt werde, dass dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt eine Flüssigkeit gebe, die bis zur Syrupsconsistenz verdunstet durch Alkohol in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und einen unlöslichen, Kaffeesäure, zerlegt werde.

Ich habe das Verfahren von Pfaff wiederholt und dabei nur die Abänderung gemacht, dass das wässerige Decoct der Kaffeebohnen partiell mit Bleizucker ausgefällt wurde. Die ersten Mengen des Niederschlages enthalten kleine Mengen von einer Säure, die alle Reactionen der Citronsäure zeigt, aber höchstens ein paar Grane auf ein Pfund Kaffeebohnen ausmacht. Die später erzeugten Niederschläge enthalten nichts mehr von dieser Säure. Die durch Alkohol gefällte Masse in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach in eine kochende Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd eingetragen, der gelbe Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab eine Flüssigkeit, die alle Reactionen der Kaffeegerbsäure zeigte. Zur Syrupsdicke verdunstet und mit Alkohol versetzt, schieden sich einige unwägbare Flocken einer unlöslichen Materie aus.

Es sind demnach nicht zwei Säuren, Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure, sondern ausser Spuren von Citronsäure nur Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen enthalten. Dass die sogenannte Kaffeesäure von Pfaff in wässeriger Lösung an der Luft braun wird, kömmt von dem Alkaligehalte her (kaffeegerbsaures Kali und Natron werden an der Luft braun, selbst bei Zusatz von Ammoniak nur braun, nicht grün). Dass sie den Geruch des gebrannten Kaffee in höherem Grade beim Erhitzen liefert als

die freie Säure, ist nicht zu wundern, da bei Gegenwart von Basen andere Zersetzungsproducte bei der trockenen Desillation gebildet werden müssen, als bei der Abwesenheit derselben.

Wird das wässerige Decoct der Kaffeebohnen nicht partiell sondern vollständig mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft, so hat man ausser Kaffeegerbsäure und kaffeegerbsauren Salzen auch Citronsäure in der syrupdicken Flüssigkeit. Bei Zusatz von Alkohol fallen dann Kaffeegerbsäure und citronsaure Salze nieder. Löst man diesen Niederschlag in Wasser und fällt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der Citronsäure und Essigsäure mit Bleioxyd verbunden enthält, die Kaffeegerbsäure oder ihr Bleioxydsalz bleibt in der essigsäurehaltenden Flüssigkeit gelöst.

Ein so dargestelltes Bleisalz wurde vor längerer Zeit dargestellt und die Analyse in den Annalen der Chemie von Liebig und Wöhler publicirt (Band 63, pag. 200, Jahrg. 1847). Das Salz war nach der Formel $5PbO + C_{12}H_5O_{11} + C_4H_3O_3$ zusammengesetzt, ich vermuthete damals, es mit einer eigenthümlichen Säure $C_{16}H_8O_{14}$ zu thun zu haben.

XIII.

Untersuchung der Blüthenknospen von *Capparis spinosa.*

Von

Prof. **Rochleder** u. Prof. **Hlasiwetz.**

(Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissensch. vom 11. Decbr. 1851.)

Die Blüthenknospen von *Capparis spinosa,* mit Essig und Salz eingemacht, bilden einen Handelsartikel, sie werden als Zuthat zu verschiedenen Speisen gesetzt.

Wir haben mit den Kappern, in dem Zustande wie sie im Handel vorkommen, einige Versuche angestellt, deren Resultate wir hier mittheilen.

Die Kappern wurden mit so viel Wasser übergossen, dass

sie davon bedeckt waren, einige Stunden stehen gelassen, dann auf ein Sieb gebracht, um das Wasser abfliessen zu lassen und mit den Händen ausgedrückt. Dieses Verfahren, was den Zweck hat, die grosse Menge Essigsäure und Salz, welche den Kappern zugesetzt werden, zu entfernen, wurde noch zwei Mal wiederholt.

Man kocht darauf die Kappern mit Wasser aus und sucht möglichst concentrirte Abkochungen zu erhalten. Das Decoct wird durch ein Sieb von den Kappern getrennt, und diese noch einmal mit Wasser ausgekocht. Es lohnt sich nicht, eine dritte Abkochung vorzunehmen.

Die beiden vereinigten Decocte lässt man an einem kühlen Orte vierundzwanzig Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit findet man eine grosse Menge voluminöser Flocken von lichtgelber beinahe weisser Farbe in der braunen Flüssigkeit schwimmen. Man bringt die Flüssigkeit auf Filter, lässt die braune Mutterlauge ablaufen, und legt die Filter, ohne sie vorher auszuwaschen, auf Löschpapier. Wenn sie vollkommen getrocknet sind, lässt sich die darauf befindliche Substanz ohne Verlust in zusammenhängenden Blättern abnehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Blätter als eine verfilzte Masse von nadelförmigen Krystallen.

Um diese Substanz zu reinigen, löst man sie in kochendem Alkohol auf und filtrirt die braungrüne siedende Lösung. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer gallertartigen Substanz. Das alkoholische Filtrat wird mit dem vierten Theil seines Volumens Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Brei, den man auf einem Filter abtropfen lässt und zwischen Löschpapier presst. Diese gepresste Masse löst man in der eben erforderlichen Menge kochenden Wassers, filtrirt die siedende Flüssigkeit auf einem heiss gehaltenen Trichter und lässt sie erkalten. Sie erstarrt zu einem gelatinösen Brei von mikroskopischen Krystallen. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhält man diesen Körper rein.

Die Substanz stellt im reinen Zustande verfilzte kleine Nadeln von weisser Farbe, mit einem Stich in's Schwefelgelbe dar, wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisirt sie in etwas grösseren Nadeln von blass-schwefel-

gelber Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. In nicht vollkommen trockenem Zustande nimmt die gelbe Farbe in ammoniakhaltender Luft zu.

In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, selbst siedendes Wasser löst nur wenig davon auf, beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. Alkohol löst mehr davon wie Wasser, und die heiss gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, die Substanz krystallisirt erst durch Verdunsten des Alkohols heraus. Aether löst ebenfalls geringe Mengen dieses Körpers.

In alkalischen Flüssigkeiten, in Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk- oder Barytwasser löst sich derselbe mit Leichtigkeit. Alle diese Lösungen haben die gelbe Farbe des einfach chromsauren Kali. An der Luft stehen gelassen, absorbiren diese Lösungen Sauerstoff und nehmen eine dunkelbraune Farbe an.

Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Eine alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt giebt einen Niederschlag von schön chromgelber Farbe.

Die wässerigen Lösungen dieses Körpers reduciren die Oxyde der edlen Metalle langsam bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich in der Siedhitze des Wassers aus ihren Lösungen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Körper gegen Säuren. In heisser Essigsäure löst er sich in grosser Menge. Beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet, am besten an einem warmen Orte. Man erhält auf diese Art blumenkohlähnlich gruppirte Prismen.

Mit mässig concentrirten Mineralsäuren übergossen, färbt sich dieser Körper augenblicklich citrongelb, löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroskope als sternförmig gruppirte vierseitige Prismen erscheinen. Mit kaltem Wasser übergossen verschwindet die gelbe Farbe sogleich, die Flocken färben sich blassgelb und lösen sich beim Erhitzen mit blassgelber Farbe. Die Flocken, die sich beim Erkalten ausscheiden, sind blassgelb und erscheinen unter dem Mikroskope ebenfalls als sternförmig gruppirte Nadeln. Löst man aber die durch

Säuren erhaltenen dunkelgelben, oder die durch Wasser blassgelb gewordenen Krystalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte. Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen.

Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb, beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwickelung auf. Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit olivengrüner Farbe auf.

Bei einer Temperatur von 100° C. erleidet diese Substanz keine Veränderung, bei höherer Temperatur schmilzt sie und erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harze, das zerrieben ein blassgelbliches Pulver giebt. Wird die Temperatur über den Schmelzpunkt gesteigert, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine verhältnissmässig sehr geringe Menge flüchtiger Producte überdestillirt. Ganz dieselben Erscheinungen treten ein, wenn die Destillation in einem Strome von Ammoniakgas vorgenommen wird.

Alle diese Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Reagentien stimmen mit den Eigenschaften und Reactionen einer Substanz überein, die Weiss in dem Kraute von *Ruta graveolens* entdeckt hat, die später von Bornträger näher untersucht wurde. Auch die Zusammensetzung ist dieselbe, welche Bornträger ermittelte. Die in den Kappern enthaltene Säure ist demnach *Rutinsäure*.

Wir setzen hier die bei der Analyse erhaltenen Zahlen neben jene, welche Bornträger bei der Analyse der Rutinsäure aus *Ruta graveolens* erhalten hat. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

0,261 Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.	Gef. v. Bornträger.	
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	50,00	50,15	50,34	50,27
8 „	Wasserstoff	100,0	5,55	5,70	5,55	5,54
8 „	Sauerstoff	800,0	44,45	44,15	44,11	44,19
		1800,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Bornträger stellte das Bleisalz der Rutinsäure dar und fand es nach der Formel $C_{12}H_6O_6 + PbO$ zusammengesetzt.

Das Bleisalz, welches wir durch Fällen einer Lösung von Rutinsäure in Weingeist mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung darstellten, gab folgende Zahlen bei der Analyse, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz angestellt wurde.

0,659 Substanz gaben 0,685 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

0,260 Substanz gaben 0,116 Bleioxyd.

Diess entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung.

			Berechnet.	Gefunden.
36 Aeq.	Kohlenstoff	2700,0	28,85	28,75
22 „	Wasserstoff	275,0	2,95	3,09
22 „	Sauerstoff	2200,0	23,51	23,54
3 „	Bleioxyd	4183,5	44,69	44,62
		9358,5	100,00	100,00

Die Formel $C_{38}H_{22}O_{22} + 3PbO$ ist zu betrachten als $(C_{12}H_8O_8, PbO) + 2(C_{12}H_7O_7, PbO)$.

Wir kommen jetzt auf die Flüssigkeit zurück, aus welcher sich die Rutinsäure abgeschieden hatte. Das Decoct der Kappern, aus welchem die Rutinsäure beim Erkalten krystallisirt, ist braun gefärbt von einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Man dampft diese Flüssigkeit bei einer, nicht bis zum Kochen gehenden Temperatur in flachen Schalen ein, bis sie schwache Syrupsconsistenz angenommen hat. Es scheidet sich braungefärbte, unreine Rutinsäure in kleiner Menge ab. Man bringt die Masse auf ein Leinwandfilter und versetzt die durchgegangene Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol. Es scheidet sich eine Gallerte aus, so dass die Flüssigkeit dadurch erstarrt. Man erhitzt darauf bis zum Kochen, wodurch sich die Gallerte zusammenzieht, und trennt sie durch ein Filtrum von der Flüssigkeit.

Diese gelatinöse Substanz ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird durch Bleizuckerlösung aus ihrer wässerigen Lösung in voluminösen, gallertigen Flocken gefällt. Sie enthält eine kleine Menge Pflanzenschleim, der durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker übergeführt werden kann. Beim Verbrennen hinterlässt sie eine grosse Menge Asche.

Wir führen hier das Resultat der Analyse dieser Substanz

an, ohne auf die berechnete Formel dieser nicht vollkommen reinen Substanz einen Werth zu legen. Sie soll nur zeigen, dass diese Substanz in die Classe der Pectinverbindungen zu reihen ist. Bei 100° C. getrocknet gaben:

0,433 Substanz 0,508 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

0,200 Substanz hinterliessen 0,021 Asche oder 10,5 p. C.

Diess giebt nach Abzug der Asche berechnet folgende Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden nach Abzug der Asche.
56 Aeq.	Kohlenstoff	4200,0	35,90	35,74
56 „	Wasserstoff	700,0	5,98	5,99
68 „	Sauerstoff	6800,0	58,12	58,27
		11700,0	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{56}H_{56}O_{68}}_{\text{Rohe Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}H_{21}O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + \underbrace{C_{28}H_{19}O_{27}}_{\text{Ueberpectinsäure.}} + 16 \text{ Aeq.}$$

Um die Gallerte zu reinigen, wurde ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, gekocht, die Gallerte mit Alkohol ausgefällt und mit Alkohol ausgewaschen. Um das Auswaschen so vollständig als möglich zu bewerkstelligen, wurde die mit Alkohol gefällte Gallerte auf Leinwand gebracht und ausgepresst, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und wieder zwischen Leinwand gepresst, und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der Alkohol salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübte.

Die so gereinigte Gallerte, wurde bei 100° C. getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,333 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

0,440 Substanz liessen 0,018 Asche, d. i. 4,09 p. C.

Diess entspricht auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche folgender Zusammensetzung und Formel:

		Berechnet.		Gefunden.
28 Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	41,27	41,16
23 „	Wasserstoff	287,5	5,65	5,66
27 „	Sauerstoff	2700,0	53,08	53,18
		5087,5	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{28}H_{23}O_{27}}_{\text{Gereinigte Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}H_{21}O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + 2 \text{ Aeq.}$$

Es ist nicht ohne Interesse zu sehen, dass diese, in die

Pectinreihe gehörigen Körper, in den Blüthenknospen sich vorfinden, da in den Früchten ihr Vorkommen so häufig ist.

Die Kelchblätter der Kappern sind mit weissen Punkten besetzt, die man auf den ersten Blick für Wachs halten könnte. Diese Punkte bestehen aus Rutinsäure, sie verschwinden bei Behandlung mit heissem Wasser, welches die Rutinsäure löst.

Die Eigenschaften der Rutinsäure kommen in vielen Punkten mit denen der schwachen Säuren überein, die wir in den Flechten antreffen. Die Fähigkeit der Rutinsäure mit Alkalien und alkalischen Erden gelbe Verbindungen zu liefern, die an der Luft unter Sauerstoff-Absorption braun werden, die Eigenschaft derselben mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung zu geben, mit Bleioxyd gelbe unlösliche Verbindungen zu liefern, bringen die Rutinsäure in eine wahrscheinliche Beziehung zu den Gerbsäuren, die in der Familie der Rubiaceae vorkommen.

Diese Säuren gehen unter Einwirkung kräftiger Agentien in Verbindungen über, die weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als die Säuren. Während in den Säuren auf 14 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, finden sich in diesen abgeleiteten Verbindungen 12 Aeq. Kohlenstoff und 6 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 5 oder 6 Aequivalenten Sauerstoff. Diese Säuren lassen sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlehydrates mit einem Körper betrachten, der eine der Rutinsäure ganz ähnliche Zusammensetzung besitzt. Die Eigenschaften dieser Säuren, die Fähigkeit, gelbe unlösliche Salze mit Bleioxyd zu bilden, lösliche mit den Alkalien, Eisenoxydsalze grün zu färben, würden offenbar von den, mit einem Kohlenhydrat gepaarten, der Rutinsäure ähnlichen Körpern abzuleiten sein.

Das Wasser, womit die Kappern von der grössten Menge Essigsäure und viel Kochsalz befreit wurden, enthält beinahe die ganze Menge des Stoffes, welchem die Kappern ihren eigenthümlichen Geruch verdanken.

Das Waschwasser von zehn Pfunden Kappern wurde im Sandbade destillirt, bis der dritte Theil übergegangen war. Das Destillat enthielt Essigsäure, welche leicht weggenommen werden konnte. Es zeigte sich keine Spur eines flüchtigen Oeles auf dem Wasser, welches einen durchdringenden scharfen und knoblauchartigen Geruch besass, wohl aber schwammen Flocken

einer festen Substanz auf dem Wasser und lagen auf dem Boden des Gefässes, sie betrugen aber kaum mehr als einen Gran dem Gewichte nach, zu wenig, um eine Untersuchung möglich zu machen. Eine Untersuchung der übrigen Bestandtheile wird durch das viele Salz und die Essigsäure so umständlich, dass wir davon abstanden.

Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt sein werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genussmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dass sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden. R.

XIV.

Die Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls.

Von

Dr. ***Alexander Müller.***

Zu Altshausen im südlichen Württemberg und wahrscheinlich auch anderweitig, findet man in den Destillationsgefässen der zu Weingeist vergohrenen Runkelrübenmelasse ein Oel von dicklicher Consistenz, dunkelgrüner Farbe, undurchsichtig, von saurer Reaction und einem penetranten Geruch, wie er in schwächerem Grade an der unvergohrenen Melasse und dem Runkelrübenspiritus bemerkbar ist. Indem es unter gleichen Umständen als das Kartoffelfuselöl entsteht, wird man es Runkelrübenfuselöl zu nennen haben.

Die grüne Farbe ist dem Fuselöl nicht eigen; sie rührt von Kupferoxyd her, welches bei der Destillation als Oxydul zurückbleibt, ohne Veränderung des Oels aber durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden kann, das Oel wird dadurch bräunlich gelb. Durch darauf folgende Behandlung mit

kohlensaurer Kalilösung trennte ich den sauren Bestandtheil des Oels von einem neutralen, welcher als braunes Oel auf der Seifenlösung schwamm und vermittelst eines Scheidetrichters abgehoben ward.

I. Saurer Bestandtheil.

Ungefähr zwei Drittheile des Oels waren unter Kohlensäureentwicklung bei schwacher Erwärmung aufgelöst worden; auf Zusatz einer Säure schieden sie sich wieder aus und bildeten ein schwach bräunliches Oel, das nach seinem Geruch für Buttersäure oder ein Homologon derselben gehalten werden musste. Da ich es jedenfalls mit einem Gemenge zu thun hatte, schritt ich sogleich zur Trennung und benutzte die Liebig'sche Methode der Destillation mit partieller Sättigung.

Als ich zu diesem Zwecke das Oel mit kohlensaurem Natron zusammen brachte, löste sich dasselbe, doch schied sich ein Theil der gebildeten Natronsalze sogleich wieder aus wie gewöhnliche Seife beim Aussalzen. Ich nahm diesen Theil ab, löste in reinem Wasser, fällte mit Chlorcalcium, kochte mit Wasser aus, um die Fettsäure von niedrigerem Aequivalente zu entfernen, und zersetzte endlich mit Salzsäure: es resultirte ein bräunliches Oel von schwachem Geruch, das auch bei Temperaturen von $8-10^0$ nicht fest sondern nur etwas syrupartiger wurde. Ob es ein Gemenge von Margarinsäure mit Oleïnsäure war, habe ich nicht genauer untersucht, als ich erfuhr, dass man die Melasse mit Seife zu versetzen pflege.

Die Natronverbindungen, welche in Lösung geblieben waren, zersetzte ich ich zur Hälfte mit Schwefelsäure und destillirte. Den erst übergegangenen Theil bezeichne ich mit Aa, den zweiten mit Ab; das Destillationsproduct nach vollständiger Zersetzung unterscheide ich durch B.

Die Säuren Aa und b waren theils in dem mitdestillirten Wasser gelöst, theils schwammen sie darauf als farblose Oelschicht von ausgezeichnetem Buttersäuregeruch; sie wurden mit sammt dem Wasser durch Barythydrat neutralisirt, worauf ich den überschüssigen Baryt in kohlensaures Salz verwandelte und von der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit durch Filtriren trennte. Bei dem Kochen wurde die Aa Flüssigkeit durch Salzausscheidung ganz breiartig, während sie einige Grade unter dem Siede-

punkt dünnflüssig war, Brazier und Gossleth geben diess als Eigenthümlichkeit des capronsauren Baryt an.

Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten ein Salz in seidenglänzenden Blättchen, das nach dem Ablaufen der Mutterlauge fast trocken gepresst und mit Aa 1 bezeichnet wurde. Nach vollständigem Erkalten war ein zweites Salz von ähnlichem Aeussern krystallisirt Aa2; ein Salz Aa 3 wurde erhalten durch Behandlung der verdampften Lösung mit wenig kaltem Wasser, welches das leicht löslichste Salz oder das der niedrigsten Fettsäure aufnahm und beim Verdunsten in schaumartigen Blättchen zurückliess. Wegen der geringen Ausbeute von Salzen musste ich für Ausmittlung der Säure mit Aequivalentgewichtsbestimmungen mich begnügen. Die Salze wurden bei 100° getrocknet und mit reiner Schwefelsäure geglüht; als Aequivalente berechnete ich Ba=68,6; C=6,0; H=1,0; O=8,0; S'=16,0.

Salz Aa 1. 0,276 Gr. gaben
0,151 „ schwefels. Baryt.

151 : 276 = 116,6 : x.

x = 206,5.

Aequivalent des capryls. Baryt = 211,6.

Salz Aa 3 schmolz bei 100° und entwickelte einen angenehmen Buttergeruch.

0,276 Gr. gaben
0,177 „ schwefels. Baryt,

177 : 276 = 116,6 : x.

x = 181,4.

Aequivalent des caprons. Baryt = 183,6.

Aus diesen Zahlen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die übrigen Salze von A nur Gemenge von capryl- und capronsaurem Baryt und vielleicht dem Salz der dazwischen liegenden Oenanthsäure seien, und, da die Quantität des Materials für eine exacte Trennung keine befriedigenden Resultate versprach, überging ich auch die Salze von Ab, welche auf gleiche Weise dargestellt die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen Aa zeigten und wendete mich sogleich zu den Salzen der Säuren, welche durch Destillation der vollständig mit Schwefelsäure gesättigten Natronlösung gewonnen waren und die Bezeichnung B erhalten hatten.

Die Säuren B waren im äussern Habitus wenig von den Säuren A verschieden, doch rochen sie weniger intensiv nach Buttersäure und entwickelten besonders gegen Ende der Destillation einen mehr kratzenden, zum Husten reizenden Geruch, ähnlich sublimirender Bernsteinsäure.

Die in vorerwähnter Weise mit Barytwasser behandelte Lösung setzte unmittelbar nach dem Filtriren perlmutterglänzende Blättchen ab; eben so glänzende und voluminöse Blättchen schieden sich bei weiterer Verdunstung aus.

0,421 Gr. des schwerer löslichen Salzes gaben
0,333 „ schwefels. Baryt.
233 : 421 = 116,6 : x.
x = 210,7.
0,375 Gr. des leichter löslichen Salzes gaben
0,217 „ schwefels. Baryt.
217 : 375 = 116,6 : x.
x = 201,5.

Die erstere Zahl stimmt gut mit caprylsaurem Baryt; die letztere nähert sich mehr dem Salze der Oenanthsäure = 197,6 ohne doch auch diesem nahe genug zu sein, um auf deren Gegenwart schliessen zu dürfen.

Dem bei der Darstellung dieser Salze entstandenen kohlensauren Baryt waren die Fettsäureverbindungen durch einmaliges Kochen nicht vollständig entzogen worden, bei wiederholtem Auskochen der gesammten Rückstände erhielt ich zwei neue Krystallisationen. Von dem Salz, welches sich sogleich aus der heissen Lösung ausschied, gaben

0,332 Gr.
0,188 „ schwefels. Baryt.
178 : 332 = 116,6 : x.
x = 217,4.
Pelargons. Baryt = 225,6.
0,372 Gr. der zweiten Krystallisation gaben
0,206 „ schwefels. Baryt.
206 : 372 = 116,6 : x.
x = 209,6.

Das letztere Salz ist also caprylsaurer Baryt; das erstere ein Gemenge desselben mit pelargon- oder caprinsaurem Baryt, und, überblicken wir noch einmal den gesammten sauren Bestand-

theil des Fuselöls, so finden wir in grösster Menge Caprylsäure und Capronsäure; ein Wenig einer höheren Fettsäure ist durch die letzteren Zahlen angedeutet; wenn sich, was nicht zu bezweifeln, auch Buttersäure gebildet hatte, so beruht ihre Abwesenheit auf ihrer Löslichkeit in Wasser.

II. Neutraler Bestandtheil.

Wie oben erwähnt, blieb bei Behandlung des Fuselöls mit kohlensaurem Kali ein Theil ungelöst, es schwamm auf der Lösung als undurchsichtiges braunes Oel von aromatischem Geruch. Zuvörderst wurde es von den darin suspendirten schleimigen Flocken abfiltrirt und darauf der Destillation unterworfen.

Anfänglich ging etwas Wasser über; die ersten Oeltropfen erschienen bei 250°, unter schwachem Sieden stieg die Temperatur allmählich auf 270°, wobei der ungleich grössere Theil überging; sie erhob sich dann auf 280°, da der Rückstand kaum den sechsten Theil mehr betrug und sich schwärzte, wurde mit der Erhitzung aufgehört.

Der fettartige Rückstand nahm beim Erkalten butterartige Consistenz an, reagirte schwach sauer und löste sich in warmem Weingeist. Zu wenig für eine genauere Analyse ist er für unverseiftes Fett aus der zugesetzten Seife zu halten.

Das Destillat unterschied sich von dem früheren Oel durch eine etwas hellere Farbe, schwach saure Reaction und geringen Acroleingeruch, der von Zersetzung des Fettes im Rückstand herrühren mochte. Da die saure Reaction bei längerem Stehen sich vermehrte, wiederholte ich die Behandlung mit schwacher kohlensaurer Kalilösung und die Destillation; bei letzterer hielt sich der Siedepunkt in engeren Grenzen und das Meiste destillirte bei 255—60°. Bei der Höhe des Siedepunktes konnte nach seinem Verhalten das Oel als fast unvermischt mit andern Verbindungen betrachtet werden — welche Verbindung aber ist das Oel selbst?

Wofern ich es mit einem Alkohol oder Aldehyd zu thun hatte, musste durch oxydirende Mittel die entsprechende Fettsäure gewonnen werden. Die Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wie mit verdünnter Salpetersäure liessen nur eine unbedeutende Einwirkung bemerken; concentrirte Salpetersäure dagegen gab unter Entbindung rother Dämpfe

ein öliges Product von scharfem Baldriansäuregeruch. Der beobachtete Siedepunkt des Oels hätte auf einen Alkohol und eine entsprechende Säure von 22 Aeq. Kohlenstoff schliessen lassen; war es ein Aldehyd, worauf die mit salpetersaurem Silberoxyd beobachtete Reduction und die Bildung von Kupferoxydul bei der Destillation des kupferhaltigen Oels hindeuteten, so musste es nach dem Siedepunkt 28 C. enthalten und eine Säure von gleicher Höhe geben.

Grössere Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass ein Aether den neutralen Bestandtheil bilde; es spricht dafür der Umstand, dass bei längerem Stehen mit Wasser die saure Reaction sich verstärkte, es spricht dafür besonders das Verhalten gegen ätzende Alkalien.

Wässrige Natronlösung veränderte auch nach längerem Kochen kaum; Kochen mit weingeistiger Lösung hingegen machte die Oelschicht verschwinden, indem mit den Weingeistdämpfen die Dämpfe eines dem Halbchlorschwefel ähnlich riechenden Körpers entwichen. Nach Verjagung des Weingeistes schied ein Zusatz von Salzsäure ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem aber angenehmen Geruch aus, das nach einiger Zeit gerann, ungefähr bei 27° aber wieder flüssig wurde. Es reagirte sauer und löste sich leicht in Ammoniak; mit Chlorbaryum versetzt zeigte diese Lösung einen voluminösen Niederschlag, den ich mit ausgekochtem Wasser in einem bedeckten Trichter auswusch, bei 100° trocknete und einer Aequivalentsbestimmung unterwarf.

0,376 Gr. gaben
0,145 „ schwefels. Baryt.

145 : 375 = 116,6 : x.

x = 304,6.

$BaO + C_{30}H_{29}O_3 = 309{,}6$.

Um zufriedenstellendere Versuche anzustellen über die wahre Natur des Runkelrübenfuselöls und besonders des neutralen Theils fehlt mir das Material; ich übergebe nichtsdestoweniger die unvollendete Arbeit der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein Product gelenkt werde, welches nicht weniger interessant als das Kartoffelfuselöl zu sein scheint.

XV.

Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer.

Von

E. Chevandier und ***Salvétat.***

(*Ann. de chim. et de phys. tom. XXXIV, Mars 1852, 301.*)

Erste Abhandlung.

In einer frühern Abhandlung*) suchte ich zu beweisen, wie vortheilhaft die Bewässerung der Wälder für deren Wachsthum sei. Ich zeigte, dass ein Tannensamen nach 100 Jahren einen Baum erzeugen kann, der bis 85 Franken oder auch kaum 7 Franken werth sein wird, je nach der Wassermenge, welche dem Boden, auf dem sich der Same entwickelt, zugeführt wird.

Seit dieser Zeit war meine Aufmerksamkeit beständig auf diesen Gegenstand gerichtet, und ich erkannte, dass bei gleicher Wassermenge die Bewässerungen oft ungleiche Effecte hervorbringen. Aber das langsame Wachsthum der Wälder und mehrere andere mit der Frage verknüpfte Schwierigkeiten, gestatteten mir nicht, eine Beziehung zwischen der Menge und der Beschaffenheit der angewandten Wässer und der Holzmenge, deren Production ihnen zugeschrieben werden könnte, aufzufinden.

Durchdrungen von der Wichtigkeit eines solchen Studium untersuchte ich alljährlich, wie viel und was für Stoffe während einer gewissen Zeit zum Wachsthum der Pflanzen verbraucht, und wie viel und was für Stoffe dadurch erzeugt wurden.

In bergigen Gegenden, wo die Quellen so häufig sind, beobachtet man nicht selten Wässer, welche nahe bei einander aus der Erde hervorquellen, fast dieselbe Temperatur und denselben Boden haben und doch ganz auf verschiedene Weise auf die Vegetation der Wiesen einwirken, so dass diejenigen, welche die Bewässerung leiten, die einen als gute, die andern als schlechte Quellen bezeichnen. Nach der Erfahrung der Landwirthe vermin-

*) *Recherches sur l'influence de l'eau sur la végétation des forêts,* 1844. —

dert sich auch allmählich die gute Beschaffenheit jener Wässer durch die aufeinander folgenden Bewässerungen. Es scheint demnach, dass die befruchtende Beschaffenheit unabhängig vom Wasser selbst ist und bedingt wird durch einige in demselben aufgelöste Elemente.

Ich habe oft solche Thatsachen in den Vogesen beobachtet, wo die Wiesenbewässerung auf einer sehr hohen Stufe steht und jedes kleinste Wässerchen für die Wiesen benutzt wird.

Da der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft keine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung geben kann, so versuchte ich diese Frage dadurch aufzuklären, dass ich einige dieser Wässer, so wie die Ernten, die aus der Bewässerung damit hervorgingen, und den Boden, auf welchem sie gewachsen waren, untersuchte.

Salvétat und ich untersuchten zu diesem Zweck sieben einander nahe gelegene Quellen, welche in einem Thale der Vogesen analoge Verhältnisse in der Lage, in der Höhe über dem Meeresspiegel, der Temperatur und anscheinend in der Reinheit hatten; der Boden, welchen sie bewässerten, bot die grösste Analogie dar, und die geringen Differenzen in den Analysen rühren jedenfalls von der andauernden Einwirkung der Wässer selbst her, deren Einfluss wir studiren wollten. Zur bessern Uebersicht werden wir nur die relativen Resultate zweier dieser Quellen mittheilen.

Die Frage, welche wir zu beantworten suchten, war, ob ausser dem Wasser selbst noch befruchtende oder schädliche Stoffe darin gelöst wären, die die Wirkung des Wassers erhöhten oder beeinträchtigten.

Wir hatten demnach Rechenschaft zu geben über die Menge des zur Bewässerung angewandten Wassers, über die Natur und die Menge der darin gelösten Stoffe, über die Menge der geernteten Stoffe und über die Zusammensetzung dieser letzteren.

Im ersten Jahre, 1847, haben wir nach den örtlichen Gewohnheiten die Bewässerung geregelt, ohne die nämliche Menge des Wassers für jede der zum Versuche dienenden Wiesen anzuwenden. Die von der schlechten Quelle bewässerte Wiese erhielt:

vom 28. April b. z. 31. Mai 255744 Cb.-Meter für die Hectare.

Die von der guten Quelle bewässerte Wiese erhielt nur 164281 Cb.-M., nämlich vom 27. April bis zum 31. Mai 99029 Cb.-M. und vom 14. Juli bis z. 6. August, nach der Heuernte 65252 Cb.-M.

Das Gewicht der Ernte betrug vor dem Einbringen in das Magazin

2312 Kilogrm. von der schlechten Quelle,
7896 „ von der guten Quelle;

nämlich:

Heu, schlechte Quelle 1533 Kilogrm., gute Quelle 5230 Kilogrm,
Grummt, „ „ 779 „ „ „ 2666 „

Sowohl das Heu allein als beide Schnitte, das Heu und das Grummt zusammen genommen, betragen demnach bei der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese nur das Drittheil der Ernte der von der guten Quelle bewässerten Wiese. Diese verhalten sich zu einander wie 29 : 100.

Die angewandten Wassermengen stehen aber bei beiden Schnitten zusammen genommen in dem Verhältniss von 256 : 164 und bei dem Heu allein in dem Verhältniss von 256 : 99.

Diese Unterschiede zeigen auf das Deutlichste, wie die verschiedene Production nicht durch die Menge des verbrauchten Wassers bedingt ist, weil die Wiese, welche die geringste Menge erhielt, dreimal so viel als die andere erzeugte.

Diese ersten Resultate veranlassten uns, im folgenden Jahre, 1848, gleiche Wassermengen anzuwenden. Wir regelten den Abfluss so, dass er bei beiden Wiesen derselbe war; nach der Heuernte mussten wir diese Bewässerung wegen Mangel an Wasser aufgeben.

Die Bewässerung dauerte vom 13. April bis zum 31. Mai.

Die von der schlechten Quelle bewässerte Wiese erhielt auf die Hectare 126273 Cb.-M. Die von der guten Quelle bewässerte Wiese erhielt auf die Hectare 130311 Cb.-M.

Das Gewicht der Ernten betrug vor dem Einbringen in das Magazin

2749 Kilogr. für die schlechte Quelle,
10469 Kilogr. für die gute Quelle;

nämlich:

Heu, schlechte Quelle 1786 Kilogrm., gute Quelle 7369 Kilogrm.,
Grummt, „ „ 963 „ „ „ 3100 „

Demnach betrug die Ernte der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese im Jahre 1848, bei gleicher Wassermenge und bei gleicher Zeit, ohngefähr den vierten Theil von der mit der guten Quelle bewässerten Wiese.

Denn die Heuernten stehen in dem Verhältniss von 24 : 100,
die Grummternten 31 : 100,
und die Summe beider Ernten 26 : 100.

Die Ernten wurden stets an demselben Tage und von demselben Mann mit der Sense gehauen, um so viel als möglich vergleichbare Bedingungen zu erhalten.

Wiewohl die zur Bewässerung im Jahre 1848 angewandten Wassermengen geringer waren als die des Jahres 1847, so blieben sie doch innerhalb der Grenzen der reichlichsten Bewässerung; sie sind bedeutender als das Mittel der von Boussingault angegebenen Mengen. Denn wir gaben auf ein Quadrat-Meter Wiese ohngefähr 13 Cb.-M. Wasser, während man sich nach Boussingault in Deutschland mit 5 Cb.-M. und in den Vogesen mit 9 Cb.-M. begnügt.

Die Wässer haben demnach auf jeder unserer Wiesen alles das hervorbringen können, was das Wasser überhaupt erzeugen kann; denn eines Theils haben wir mehr als die gewöhnlichen Mengen angewandt, auf der andern Seite wussten wir aus der täglichen Praxis in jener Gegend recht wohl, dass wir das nützliche Maass nicht überschritten.

Der Einfluss, welchen gleiche Wassermassen, die der Boden regelmässig während der Entwicklung der jungen Pflanzen erhielt, ausüben, lässt sich leicht beurtheilen, wenn man erwägt, dass das so fruchtbare Regenwasser anstatt der von uns in 7 Wochen angewandten 13 Cb.-M. im Mittel im nördlichen Frankreich nur zwei Drittel Cb.-M. auf ein □M. für das ganze Jahr beträgt. Denn nach de Gasparin beträgt die mittlere Regenmenge jährlich in dieser Region 656 Millimeter.

Vergleichen wir die Resultate mit denen, welche Payen und Richard angeben, so finden wir, dass die eine unserer Wiesen in ihrer Production den mittelmässigen Wiesen entspricht, während die andere die besten Wiesen übertrifft.

Payen und Richard geben das Product zweier Schnitte in den Wiesen mittlerer Beschaffenheit zu 2400—3000 Kilogrm.

auf die Hectare an, während wir bei zwei Schnitten auf der von der schlechten Quelle bewässerten Wiese 2300 bis 2700 Kilogrm. erhielten.

Payen und Richard nehmen die Production für die Wiesen erster Qualität zu 7000 und 7200 Kilogr. an, während wir bei der von der guten Quelle bewässerten Wiese 7900 bis 10500 Kilogrm. Heu und Grummt erhielten.

Dieses Resultat wird bestätigt durch die Vergleichung der Angaben Boussingault's. Er schätzt das mittlere Ergebniss der in dem östlichen Frankreich gut bewässerten Wiesen auf 5000 Kilogrm. Heu und Grummt, und die Wiesen seines Gutes zu Bechelbronn ergeben seit einigen Jahren im Mittel 4345 Kilogrm. Heu und Grummt.

Man ersieht, dass wir bei gleichen Wassermengen und unter übrigens ganz vergleichbaren Verhältnissen, durch eine unserer Quellen die bestmöglichsten Resultate und durch die andere mittelmässige Resultate erhalten haben. Wir mussten daher in der Beschaffenheit ihrer Wässer die Ursachen suchen, welche die Ernten im Verhältniss von 1 : 3 und 1 : 4 variiren liessen. Diese verschiedene Beschaffenheit ist oft Grund, dass die kostspieligen Bewässerungsarbeiten, anstatt die Production zu erhöhen, ihren Ruin herbeiführen können, wenn man nicht hinreichende Aufmerksamkeit auf die Wahl der Wässer verwendet.

Bisher verglichen wir die Ernten in ihrem natürlichen Zustande; unser Gegenstand nöthigte uns, die Producte der Ernten genauer zu untersuchen und für eine jede die Mengen trockner Substanzen und die darin enthaltenen relativen Mengen der organischen und mineralischen Stoffe zu bestimmen.

Wenn wir annehmen, dass die so viel als möglich zerkleinerten Producte, nachdem sie keine Verlustabnahme nach mehreren Austrocknungen bei 140° in der trocknen Leere zeigten, als vollkommen trocken zu betrachten sind, so fanden wir, dass unser Heu, zur Zeit der Ernte, 21 bis 27 p. C. Feuchtigkeit und nach einem einjährigen Aufbewahren im Magazin $12\frac{1}{2}$ bis 14 p. C. enthielt.

Unser Grummt enthielt während der Ernte 24 bis 34 p. C. Feuchtigkeit und nach einjährigem Aufbewahren 14 bis 15 p. C.

Die von der schlechten Quelle berieselte Wiese erzeugte im Jahre 1847 nur 28 p. C. von dem, was die von der guten Quelle

berieselte Wiese an trockner Substanz lieferte, im Jahre 1848 lieferte sie nur 25 p. C.

Die Mengen von Asche in 100 Theilen trockner Substanz sind:

Heu, durch d. schlechte Quelle, 6,03, durch d. gute Quelle 5,28,
Grummt, „ „ „ „ 9,09, „ „ „ „ 9,58.

Diese Mengen sind etwas geringer, als die von Berthier aus bei 110° getrockneten Stoffen, welche waren

für Heu von Wiesen 9 p. C.,
Grummt 10 p. C.

Man ersieht hieraus, dass das Grummt stets mehr Asche liefert als das Heu. Auch fand ich in der Grummtasche mehr Kieselsäure als in der Heuasche.

1848 entzog die Ernte dem Boden von einer Hectare an mineralischen Substanzen:

für die schlechte Quelle 141 Kilogrm.,
„ „ gute „ 525 „

Die Mengen der entsprechenden organischen Substanz waren:

für die schlechte Quelle 1875 Kilogrm.,
„ „ gute „ 7499 „

welche enthielten:

	Schlechte Quelle.	Gute Quelle.
Kohlenstoff	919 K.	3672 K.
Wasserstoff	109	410
Sauerstoff	815	3287
Stickstoff	32	130

Die verschiedenen analysirten Mengen von Heu und Grummt boten mit Ausnahme des Stickstoffes nur geringe Abweichungen dar.*)

Wir erwähnten früher, dass wir in der Menge oder in der Natur der von den Berieselungswässern gelösten Stoffe die Ur-

*)

	Kohlenstoff		Wasserstoff		Sauerstoff		Stickstoff	
	Heu	Grummt	Heu	Grummt	Heu	Grummt	Heu	Grummt
Schlechte Quelle	49,16	48,55	5,94	5,62	43,05	44,41	1,85	1,42
Gute Quelle	48,55	50,01	5.52	5,33	44,28	42,71	1,65	1,95

sachen der Verschiedenheiten in den Ernten suchen müssten. Wir untersuchten daher die Gase,*) die mineralischen und die organischen Stoffe, welche im Wasser gelöst oder suspendirt enthalten sind.

In den beiden Quellen, welche wir als Typus der schlechten und der guten Qualität der Wässer annahmen, war die Menge und die Natur der gelösten Gase fast gleich. Die mineralischen Stoffe zeigten hinreichende Aehnlichkeit, um annehmen zu können, dass beide Quellen aus demselben unterirdischen Bassin kämen, und dass sie, ehe sie an die Oberfläche der Erde gelangen, sich verändern und entweder einige ihrer Elemente an den von ihnen durchsickerten Boden abgeben, oder von diesem verschiedene Mengen organischer Stoffe aufnehmen. Die letzteren sind dunkelbraun und scheinen Huminsäure, Humin und Quellsäure zu sein. Wir fanden keine Ammoniaksalze.

Die von diesen Wässern gelösten Gase sind Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff.

Ihre Gesammtmenge für eine Hectare beläuft sich:

1847: schlechte Quelle auf 7532 C. M., gute Quelle auf 4804 C. M.,
1848: „ „ „ 3719 „ „ „ „ 3810 „

Man ersieht, dass das Gesammtvolumen der gelösten Gase ohne Einfluss auf die Differenzen in der Menge der Producte zu sein scheint, weil das Verhältniss der Ernten von 1847 wie 28 : 100, während das der Gase wie 5 : 3 war, und im Jahre 1848 25 : 100 betrug, als das der Gase 1 : 1 war.

Eben so verhält es sich, wenn jedes dieser Gase für sich untersucht wird.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure, welche im Jahre 1847 einer Hectare geliefert wurde, betrug

f. d. schlechte Quelle 793 C. M. u. f. d. gute Quelle 641 C. M.

1848 hingegen betrug sie

f. d. schlechte Quelle 391 C. M. u. f. d. gute Quelle 508 C. M.

Die Menge des Sauerstoffes betrug 1847

f. d. gute Quelle 2404 C. M. u. f. d. gute Quelle 1544 C. M.

Die Menge des Stickstoffes

f. d. schlechte Quelle 4143 C. M. u. f. d. gute Quelle 2530 C. M.

---

*) Die Analysen der Gase wurden von Lévy gemacht.

1848 waren die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff offenbar gleich für beide Quellen.

Wiewohl die Menge des Schwefelwasserstoffes sehr gering war, so glaubten wir doch, wegen der besonderen Wirksamkeit der in den Pyrenäen oder zu Aix in Savoien befindlichen Schwefelquellen bei der Bewässerung und vorzüglich wegen der merkwürdigen, von Naville an den Ufern der Mosel erhaltenen Resultate, dass darin die Ursache der Fruchtbarkeit der guten Quelle zu finden sei; aber die gefundenen Zahlen zeigen uns, dass dem nicht so sei, weil im Jahre 1847

die schlechte Quelle 193 Cb.-M. Schwefelwasserstoff,

und die gute Quelle nur 89 Cb.-M. lieferte.

1848 waren die Mengen ziemlich nahe stehend, sie betrugen:

f. d. schlechte Quelle 95 Cb.-M. u. f. d. gute Quelle 70 Cb.-M.

Die Ursache der bei den Ernten dargebotenen Verschiedenheiten kann daher weder in der Natur noch in der Menge der gelösten Gase gesucht werden.

Die in diesen Wässern angetroffenen mineralischen Stoffe sind Kieselsäure, Chlor, Jod, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und arsenige Säure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

Diese Substanzen kamen in verschiedenen Zuständen vor: bald sind sie in Wasser, bald nur in Chlorwasserstoffsäure löslich, bald endlich in beiden unlöslich. Von den unter dieser letzteren Form auftretenden glauben wir, dass sie ohne Einfluss auf die Vegetation sind. Von einigen sind unbestimmbare Mengen darin, so das Jod, die Phosphorsäure, arsenige Säure, das Manganoxyd.

Zur Bestimmung der Menge der gelösten oder in den Wässern suspendirten Stoffe wurden beträchtliche Mengen von Flüssigkeit langsam verdampft. Es wurden täglich 40 bis 50 Liter Wasser im Ganzen 1 Cb.-M. verdampft.

Die Menge dieser mineralischen Stoffe, welche 1848 durch die Bewässerung auf eine Hectare kamen, betrug:

2070 Kilogrm. für die schlechte Quelle

und

nur 1622 Kilogrm. für die gute Quelle

Um aber zu beweisen, dass die grössere Menge erdiger oder salziger Stoffe ohne Einfluss auf die Ernte gewesen ist bemerken wir, dass eine dritte, ebenfalls gute Quelle, noch mehr als die schlechte Quelle, nämlich 2178 Kilogrm. mineralischer Stoffe lieferte.

Wir wollen jetzt die wesentliche Wirkung derjenigen Substanzen untersuchen, welche wir in erheblichen Mengen und entweder in Wasser oder in Säuren löslich gefunden haben.

Die Kieselsäure bot ein besonderes Interesse dar, da sie die Vegetation der Gräser begünstigen kann, in deren Asche sie in beträchtlicher Menge angetroffen wird. Die schlechte Quelle hat aber eine grössere Menge Kieselsäure, als die gute Quelle. 1848 lieferte die erstere 171 Kilogrm. und die zweite 156 Kilogrm. auf die Hectare. Da nun aber die gute Quelle No. 2, welche wir oben erwähnten, 253 Kilogrm. Kieselsäure lieferte, so ist es klar, dass die durch die Bewässerung zugeführten Kieselsäuremengen in diesen drei Fällen keine Beziehung zu den eingeernteten Stoffen haben. Kali und Natron werden als sehr befruchtende Substanzen angesehen. Indessen wäre in dieser Hinsicht der Vortheil auf Seite der schlechten Quelle, da sie 1848 einer Hectare 312 Kilogrm. von diesen Basen lieferte, während die gute Quelle nur 233. Man kann daher in diesen beiden Elementen die befruchtende Kraft der guten Quelle nicht suchen.

Eisenoxyd hat bekanntlich auf die Vegetation einen günstigen Einfluss, wenn es in passenden Mengen vorhanden ist, während ein Ueberschuss davon nachtheilig sein kann. Wir können ihm im vorliegenden Falle weder grosse Wirksamkeit noch grossen Nachtheil zuschreiben, denn die von beiden Quellen gelieferte Menge war sehr klein und beinahe dieselbe. Diese Mengen betrugen auf eine Hectare:

	Schlechte Quelle.	Gute Quelle.
1847:	0,8 K.	0,6 K.
1848:	0,4 K.	0,5 K.

Die schlechte Quelle lieferte demnach 1847 mehr Eisenoxyd als die gute Quelle. Das Gegentheil fand 1848 statt. Wir können demnach die Differenzen in der Ernte nicht dem Eisenoxyd zuschreiben.

Der Kalk kann wie das Eisen je nach der Menge verschieden wirken. Er befand sich in unsern Quellen fast allein als

kohlensaurer Kalk, und zufolge seiner Menge konnte seine Wirkung nur günstig sein.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 280 Kilogrm, Kalk und die gute Quelle nur 144 Kilogrm., aber die gute Quelle No. 2 lieferte 318 Kilogrm. Hieraus ersieht man, dass diese Mengen keine Beziehung zu den Verschiedenheiten der Ernten haben konnten.

Die Magnesia wird im Allgemeinen als schädlich betrachtet. Sie befindet sich als Carbonat in unsern Quellen.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 114 Kilogrm. dieser Substanz und die gute Quelle 32 Kilogrm.

Wenn wir aber davon in der schlechten Quelle mehr als in der guten finden, so bietet die gute Quelle No. 2 noch mehr, denn sie lieferte 240 Kilogrm. Die Magnesia war demnach auch nicht die Ursache der verschiedenen Production.

In Betreff der Schwefelsäure, Kohlensäure, des Chlors, der Thonerde, sind wir zu denselben Schlüssen genöthigt.

Wir können demnach die Lösung des Problems nur in den gelösten organischen Substanzen suchen.

Zufolge der procentischen Zusammensetzung dieser Stoffe,*) welche in beiden zum Typus dieser Arbeit dienenden Quellen gefunden wurden, finden sich der Wasserstoff und der Sauerstoff in demselben Verhältnisse. Aber in der schlechten Quelle beträgt der Kohlenstoff 54,54, während er in der guten Quelle auf 51,46 sinkt.

Umgekehrt sinkt für die schlechte Quelle der Stickstoff auf 2,38 herab, während er sich in der guten Quelle auf 5,73 erhöht.

Die organischen Stoffe unserer beiden Quellen sind demnach in der schlechten Quelle an Kohlenstoff und in der guten Quelle an Stickstoff reicher.

Der Stickstoff der guten Quelle verhält sich zu dem der schlechten wie 100 : 42, während sich der Kohlenstoff der schlechten Quelle zu dem der guten Quelle wie 100 : 94 verhält.

---

*)	Kohlenstoff.	Sauerstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.
Schlechte Quelle	54,54	37,52	5,56	2,38
Gute Quelle	51,46	37,12	5,69	5,73

Wir werden sehen, dass in diesen beiden Verhältnissen die wirkliche Ursache der Differenzen in der fruchtbar machenden Kraft liegt, wenn wir die Gesammtmasse der organischen Stoffe und des darin enthaltenen Stickstoffs, der durch die Bewässerung einer Hectare zugeführt wurde, betrachten.

1848 lieferte die schlechte Quelle einer Hectare 828 Kilogrm. organischer Substanz und die gute Quelle 756 Kilogrm., also 72 Kilogrm. weniger.

Noch entscheidender ist es, dass 1847 die schlechte Quelle 1677 Kilogrm., die gute Quelle nur 953 Kilogrm. lieferte.

Eine Quelle ist daher nicht fruchtbarer als eine andere, wenn sie eine grössere Menge organischer Substanzen liefert, denn in dem letzteren Falle lieferte die schlechte Quelle zweimal so viel als die gute.

Hinsichtlich des in der organischen Substanz enthaltenen Stickstoffs lieferte 1848 das Wasser der schlechten Quelle einer Hectare 20 Kilogrm. Stickstoff, und das der guten Quelle 43 Kilogrm.

1847 lieferte die schlechte Quelle 40 Kilogrm. und
die gute „ 55 „

Die Menge des Stickstoffs der organischen Substanz war demnach bei den Bewässerungen der schlechten Quelle im Jahre 1847 und bei den Bewässerungen der guten Quelle im Jahre 1848 beinahe dieselbe.

Nehmen wir auf der andern Seite nur die Bewässerungen des Frühjahrs von 1847 und die darauf folgende Heuernte, so bleibt das Verhältniss zwischen den Ernten dasselbe, nämlich 1 für die schlechte Quelle und 3 für die gute, während die Mengen des Stickstoffs der organischen Substanzen, welche das Berieselungswasser einer Hectare zuführte,

für die schlechte Quelle 40 Kilogrm.,
und „ „ gute „ nur 33 „

betragen.

In diesem Falle fällt demnach die grösste Production mit der geringsten absoluten Menge Stickstoff zusammen.

Es genügt demnach auch nicht, damit eine Quelle fruchtbarer sei als eine andere, dass die absolute Menge des in den organischen Stoffen enthaltenen Stickstoffs grösser sei.

Sucht man aber, anstatt nur die absoluten Mengen der organischen Stoffe oder des in ihnen enthaltenen Stickstoffes in Betracht zu ziehen, die relativen Verhältnisse des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, welche in jenen enthalten sind, so findet man, dass 100 Kohlenstoff*) in guten Quellen im Mittel 11 Stickstoff und in den schlechten Quellen höchstens 4 Stickstoff entsprechen; daraus ersieht man, dass die befruchtenden Eigenschaften unserer guten Quellen beständig darauf beruhen, dass sie im Verhältniss zum Kohlenstoff dreimal mehr Stickstoff enthalten.

Oder mit andern Worten, die Wässer der guten Quellen bringen grössere Fruchtbarkeit hervor, weil ihre organischen Stoffe ohngefähr 6 p. C. Stickstoff enthalten, während die der schlechten Quelle nur 2 p. C. enthalten und kohlenstoffreicher sind.

1000 Kilogrm. Düngerlauge enthalten in ihren organischen Substanzen 600 Grm. Stickstoff.

Zufolge Boussingault's und Payen's Tabelle der Aequivalente der Dünger beträgt die jährliche normale Düngung für eine Hectare 66000 Kilogrm. Düngerlauge; 1 Hectare empfängt demnach 40 Kilogrm. Stickstoff. Diess ist genau das Resultat, welches wir 1848 von der guten Quelle erhalten haben, welche ohngefahr 130 Millionen Kilogrm. Wasser zur Berieselung einer Hectare lieferte. Da 1000 Kilogrm. Wasser der guten Quelle welche ohngefahr 1 Cb.-M. entsprechen, 0,33 Grm. Stickstoff enthalten, so werden die 130 Millionen Kilogrm. 43 Kilogrm. Stickstoff geliefert haben.

Die so vorzügliche befruchtende Kraft der guten Quelle bei der Bewässerung einer Wiese darf uns nicht wundern, da wir dieses Wasser als eine sehr verdünnte Düngerlauge betrachten können.

---

*) 100 Kohlenstoff entsprechen:

Gute Quelle	No. I.	11,13 Stickstoff,
	No. II.	9,59 „
	No. III.	11,89 „
Schlechte Quelle	No. I.	4,36 Stickstoff,
	No. II.	1,37 „
	No. III.	4,01 „

Schlüsse.

1. Von zwei ähnlich gelegenen Quellen, deren Wässer zur Berieselung in gleichen Mengen angewandt wurden und die verschiedene Ernten erzeugten, scheinen die guten Wirkungen der die Fruchtbarkeit erhöhenden Quelle nicht herzurühren:

von den im Wasser aufgelösten Gasen,

von darin enthaltenen löslichen alkalischen und erdigen Salzen,

von der Kieselsäure,

vom Eisen,

von der Masse der in den Wässern gelösten organischen Stoffe.

2. Diese fruchtbar machenden Eigenschaften scheinen im Verhältniss zu dem Stickstoff zu stehen, welcher in den organischen Substanzen des Wassers enthalten ist.

3. Es genügt aber nicht die absolute Menge des Stickstoffs zu betrachten, es muss noch das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen in Erwägung gezogen werden.

4. Berücksichtigt man die mineralischen Stoffe nicht, so nähert sich eine fruchtbarmachende Quelle sehr einer sehr verdünnten Düngerlauge.

XVI.

Ueber die bei der Raffinerie zurückbleibende Kohle und ihre Anwendung in der Agricultur.

Von

A. de Romanet.

(Compt. rend. tom. XXXIV. 388.)*

(Zweiter Theil.)

(Auszug.)

Um die öconomischen Resultate der Anwendung der Thierkohle der Raffinerien auf die Urbarmachung der uncultivirten

*) D. J. B. LV, p. 470.

Ländereien zu berechnen, muss man sich genaue Rechenschaft geben, welches Resultat bei der Urbarmachung von Haideboden ohne Mitwirkung von Thierkohle erhalten wird.

Ich nehme z. B. ein Gut an, wie es deren im Innern Frankreich giebt, bestehend aus 7 bis 8 Hectaren natürlicher Wiesen, welche seit Menschengedenken nicht gedüngt wurden und eine sehr kleine Menge Heu, mit mehr oder weniger Binsen vermischt, liefern; ferner aus 80 bis 100 Hectaren Ackerboden, und fast eben so viel Haideboden, welcher zur Weide des Viehes im Allgemeinen, aber vorzüglich der Schafe dient. Man darf nicht glauben, dass diese Haiden für den Besitzer unfruchtbar sind; denn sie erzeugen die Wolle, nähren das junge Vieh und liefern Dünger für den Ackerboden. Mit Hülfe dieser Haiden unterhält der Besitzer des Gutes das ganze Jahr hindurch eine Heerde von Schafen, welche im Stall nur übernachten, ohne darin Nahrung zu erhalten, deren Dünger mit dem des Zugviehes seinen Ackerboden düngt.

Ich setze jetzt den Fall, er macht binnen wenigen Jahren das Drittheil seiner Haiden, vielleicht 30 Hectaren, urbar; er wird genöthigt, seine Heerde auf ein Drittheil zu reduciren, denn er wird ihr nicht zur Ausgleichung eine aequivalente Strecke seines alten Bodens zur Weide überlassen können, weil, während der drei ersten Jahre ohngefähr, die urbargemachten Haiden ohne Mithülfe von Thierkohle keine Ernten geben. Er wird demnach um ein Drittheil die Summe des Düngers, den seine Heerde erzeugte, vermindern und gleichzeitig seinen Ackerboden, den er nothwendiger Weise, um Nutzen daraus zu ziehen, düngen muss, um ein Drittheil vermehren. Er geht demnach rasch einem unvermeidlichen Ruin entgegen. Wenn er anstatt seiner Haiden künstliche Wiesen erhalten könnte, so würde das Resultat ganz anders sein: er würde die Weide durch die Stallfütterung ersetzen; er würde weniger Hutkosten und mehr Dünger haben. Aber es verhält sich hiermit anders; auf dem mageren und kalkfreien Boden, auf welchem sich in der Regel die Haiden befinden, gedeiht ohne Mergelung keine Pflanze, welche man zur Bildung der künstlichen Wiesen cultivirt. Nun ist aber in diesen Gegenden die Mergelung oft unmöglich, wegen der Entfernung, wo der Mergel gefunden wird. Es müssen sich demnach die Folgen unkluger Urbarmachungen einstellen. Diess

ruinirt alle die Anbauer, welche aus den östlichen Departements kommen, und einige Oeconomien in einem Lande einführen wollen, dessen Vortheile und Nachtheile sie nicht kennen.

Stellen wir uns nun ein ähnliches Besitzthum vor, und denken wir uns daselbst einen intelligenten Oeconomen, welcher die Nutzanwendung der Thierkohle der Raffinerien kennt. Ich nehme an, er mache zuerst 5 Hectaren Haide urbar, um dann, wenn es vortheilhaft ist, eben so fortzufahren. Er besäet sie unmittelbar und wenn er klug genug ist, sucht er nicht im ersten Jahre beträchtlich seine Getreideernte zu vermehren, sondern überlässt zur Weide eine gleiche Strecke alten Bodens, um seine Heerde nicht zu verändern. Es bleibt ihm dann eine der Strecke seines alten Bodens, welchen er ruhen lässt, proportionale Menge Stalldüngers. Was wird er mit diesem Dünger anfangen? Ich sehe hier eine gewisse und unmittelbare Verbesserung in der Tologne und allen andern Provinzen, welche viele Haiden besitzen. Diesen Dünger wird er auf seine natürlichen Wiesen bringen, welche ihm nur eine sehr mittelmässige Menge Heu einbringen, weil die niemals gedüngt worden sind, und die von dem Jahre an, wo sie eine hinreichende und rationelle Menge Stalldüngers erhalten haben, ihm eine Menge von gutem Heu liefern werden, welche doppelt so gross ist, als die, welche er früher daraus zog.

Ich gebe hier nicht etwa grundlose Annahmen, sondern ich stütze mich auf seit langer Zeit bei uns gemachte Erfahrungen.

So hat sich die Bretagne nicht mit der Thierkohle, welche unsere Raffinerien liefern, begnügt, sondern sie hat auch solche aus Belgien, den Niederlanden, England, den Hansestädten, Oesterreich, Dänemark, Schweden und vorzüglich Russland bezogen; und ihre Zufuhr hat sich so sehr vermehrt, dass die aus dem Ausland gekommenen Mengen, welche vor 1837 kaum eine Million Kilogrammen betrugen, sich im Mittel in dem einen Hafen von Nantes auf 10 Millionen Kilogrammen im Jahre, während des Jahrzehntes 1837 bis 1847, beliefen. Wenn diesen aus dem Ausland bezogenen 10 Millionen Kilogrammen die mittlere Menge von 6 Millionen Kilogrammen hinzugerechnet wird, welche Nantes während dieser Periode aus den französischen Raffinerien bezogen hat, so kommen 16 Millionen Kilo-

grammen, welche jedes Jahr in dem einen Hafen von Nantes eingegangen sind, heraus, welche, da 95 Kilogrammen ein Hectoliter betragen, für diese Stadt eine jährliche Totalmenge von 168,000 Hectoliter geben, welche jährlich 33,600 Hectaren urbargemachten Boden fruchtbar machen können.

XVII.

Notizen.

1) Ueber erregten Sauerstoff.

Fremy und Becquerel haben *(Compt. rend. t. 34, 399)* die erste Abtheilung einer Arbeit „über die Eigenschaften elektrisirter Körper" im Auszuge mitgetheilt. Die Hauptresultate ihrer Beobachtungen in Bezug auf den elektrisch erregten Sauerstoff, das sogenannte Ozon, sind folgende.

1. Die voltaische Säule kann nicht zur Untersuchung der Natur des Ozons gebraucht werden, da sich das active Princip in dem Sauerstoff der Säule nur in sehr geringer Menge findet. Wir haben demnach alle Methoden, welche den Sauerstoff elektrisiren können, untersuchen müssen.

2. Der Lichtbogen, welcher durch die Unterbrechung des elektrischen Stromes gebildet wird, scheint den Sauerstoff nicht wie der gewöhnliche elektrische Funke zu modificiren, weil die damit verbundene Temperaturerhöhung wahrscheinlich die Wirkung der Elektricität aufhebt; aber zufolge unserer Beobachtungen kann dieser Bogen Verbindungen der Gase unter sich veranlassen, wobei er ebenso wie der Platinschwamm und wie die Elektricität wirkt. Durch seinen Einfluss haben wir direct den Stickstoff mit Sauerstoff zu Salpetersäure, den Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak, die schweflige Säure mit Sauerstoff zu wasserfreier Schwefelsäure verbunden.

3. Der durch die Inductionsströme und durch den von Rhumkorf kürzlich construirten Apparat erzeugte Funke wirkt eben so wie der der gewöhnlichen Maschinen, und wir konnten mit demselben ohne Mühe alle mit der Maschine gemachten Versuche wiederholen.

4. Der reine Sauerstoff, welcher nebst einem Streifen Jodkaliumstärkepapier in einer Glasröhre eingeschlossen enthalten war, konnte durch eine Anzahl Funken, die die Aussenfläche der Röhre berührten, elektrisirt werden; nach einigen Funken fing das Papier an sich zu bläuen. Diese Färbung rührte von der Elektrisirung des Sauerstoffs und nicht von der Zersetzung des Jodürs her: denn es findet keine Einwirkung statt, wenn dieselbe Operation mit Jodür im Wasserstoff vorgenommen wird.

Diese Thatsache ist um so merkwürdiger, als der Sauerstoff hier ohne die Mitwirkung der Metalldrähte, und folglich ohne durch den elektrischen Funken übergetragene Theilchen elektrisirt wird.

5. Der nach den verschiedenen Methoden bereitete Sauerstoff, z. B. durch Glühen der Oxyde des Mangans, des chlorsauren Kalis, des Quecksilbers, Silbers, durch Zersetzen des Wassers mittelst der Säule erlangt den Geruch und die ausgezeichneten oxydirenden Eigenschaften, wenn er elektrisirt wird; diese Eigenschaften zeigen sich auch bei dem reinsten Sauerstoff. Der so elektrisirte Sauerstoff verliert seine oxydirenden Eigenschaften, wenn er mit Jodkalium zusammen kommt, aber er erlangt seinen Geruch und seine chemische Thätigkeit wieder, sobald er von Neuem elektrisirt wird. Dieser Versuch kann mit demselben Gase unendliche Male wiederholt werden.

Alle diese Thatsachen zeigen, dass die oxydirende Kraft des elektrisirten Sauerstoffs nicht durch einen in diesem Gase enthaltenen fremden Körper bedingt wird. Die folgenden Versuche hatten den Zweck, ein gegebenes Volumen Sauerstoff in der Kälte vollständig vom Quecksilber, Silber oder Jodkalium absorbirbar zu machen.

6. Wenn reiner und trockener, in einer Reihe von Röhren enthaltener Sauerstoff elektrischen Funken ausgesetzt wird und wenn dann eine der Enden dieser Röhren abgebrochen wird, um das Volumen des Gases zu erfahren, welches unmittelbar von alkalischem Jodür absorbirbar ist, so bemerkt man, dass die Veränderung mehrere Stunden hindurch im Verhältniss zur Zeit der Elektrisirung zunimmt, und dass sie dann wieder abzunehmen scheint, da wahrscheinlich der elektrische Funke das, was er zuerst erzeugt hat, wieder zerstört.

7. Die Schwierigkeiten, welche der vorhergehende Versuch darbietet, veranlassten uns, die Einwirkung des elektrisirten Sauerstoffs auf gewisse absorbirende Körper zu untersuchen, welche sich unmittelbar mit dem elektrisirten Sauerstoff verbinden und dieses Gas der Zersetzung eines Ueberschusses von Elektricität entziehen können. Wir liessen daher eine Anzahl elektrischer Funken durch kleine mit Sauerstoff gefüllte eudiometrische Röhren gehen, welche theils durch feuchtes Quecksilber, theils durch Jodkaliumlösung gesperrt waren oder eine feuchte Silberplatte enthielten. Wir sahen dann, wie der Sauerstoff regelmässig durch die Wirkung des elektrischen Funkens absorbit wurde; bei einigen Versuchen fand eine vollständige Absorption statt.

8. Um alle Zweifel über die eigenthümliche Thätigkeit des elektrisirten Sauerstoffs zu beseitigen, versuchten wir die vorhergehenden Experimente in verschlossenen Röhren zu wiederholen. Wir brachten daher in mit reinem Sauerstoff gefüllte Röhren Jodkalium und feuchtes Silber. Wir elektrisirten diese Röhren mehrere Tage lang; der Funke, welcher in den ersten Tagen sehr glänzend war, wurde immer blasser und endlich fast unsichtbar. Dann zerbrachen wir die Röhre unter Wasser; die Flüssigkeit drang rasch ein und füllte sie ganz aus, ein Zeichen, dass ein luftleerer Raum erzeugt und der Sauerstoff folglich in der Kälte vom Silber und dem Jodkaliun vollständig absorbirt worden war.

Wir müssen hinzufügen, dass wir uns, um diese Versuche entscheidend zu machen, vorher überzeugt hatten, 1) dass das reine Wasser, die Glaswände und die den Funken zuführenden Platindrähte den Sauerstoff nicht absorbiren konnten; 2) dass das Wasser nicht nöthig ist, die Thätigkeit des Sauerstoffs zu entwickeln, dass es aber nöthig ist, um den erregten Sauerstoff auf die Metalle oder das Jodkalium einwirken zu lassen; 3) dass der elektrische Funke an und für sich das Jodkalium nicht zersetze.

---

2) Gasverdichtungs-Versuche.

Die Sitzungsberichte d. Kais. östr. Akad. d. Wissenschaften (math. nat. Classe VI. Bd. 5. Heft p. 557) geben Nachricht von

neuen Versuchen über die Wirkung sehr starker Druckgrade auf verschiedene Gase, welche von Dr. J. Natterer unter Redtenbacher's Mitwirkung angestellt worden sind. Bei Stickgas zunächst fand sich das Resultat, dass für dasselbe das Mariotte'sche Gesetz bei sehr hohem Drucke nicht mehr gilt. Weiter ergab sich, dass bei sehr hohem Drucke überhaupt alle Gase sich in einem weit geringeren Verhältnisse zur angewandten Kraft verdichten lassen, dass jedoch bei gleichen Kräften die Dichten der einzelnen Gase ganz verschieden sind. Wenn man durch den Druck von einer Atmosphäre in einen bestimmten Raum das Volumen 1 der folgenden Gase drücken kann, so wird man durch 3600 Atmosphären nicht wie das Mariotte'sche Gesetz verlangt 3600 Volumina desselben hineindrücken können, sondern

von Stickgas	nur	710	Vol.
„ Kohlenoxydgas	„	730	„
„ atmosphär. Luft	„	800	„
„ Leuchtgas	„	850	„
„ Wasserstoffgas	„	1040	„

Bei keinem der genannten Gase konnte durch den Druck von 4000 Atmosphären unter Anwendung von — 80° die Liquifaktion bewirkt werden.

---

3) Propylamin aus Mutterkron, aus Harn und Leberthran.

Nach F. L. Winkler (N. Rep. d. Pharmacie v. Buchner Bd. I, Heft 3) erhält man durch Destillation des Ergotins mit Kali ausser Ammoniak Propylamin NH_2, C_6H_7. Der Verf. glaubt, dass es darin präexistire und nicht erst durch die Einwirkung des Kali's gebildet werde. Er nimmt an, dass es im Mutterkron an Ameisensäure gebunden sei.

Ferner erhielt der Verf. durch Destillation von frischem Harn mit Kalk ein Destillat, welches stark alkalisch war und den Geruch nach Propylamin besass. Gegen Jodtinktur verhielt es sich wie Ammoniakflüssigkeit. „Nachdem es aber mit Schwefelsäure neutralisirt worden war, zeigte es bei der Prüfung mit Gerbstoff und salpetersaurem Silberoxyd einen unverkennbaren Gehalt an Propylamin."

Der Leberthran ist nach dem Verfasser „ein organisches Ganze" von eigenthümlicher Zusammensetzung (Buchner, N. Rep. Band I, Heft 4). Verseift man Leberthran

mit Kali, so erhält man Oelsäure und Margarinsäure. Destillirt man ein Gemisch aus 6 Aetzkali, 24 Wasser und 24 Lebérthran, nachdem dasselbe einige Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hatte und zuvor noch mit 24 Wasser verdünnt worden ist, so erhält man ein Destillat, welches eine beträchtliche Menge einer organischen Verbindung, *Propyloxyd,* enthält. Verseift man Leberthran durch Bleioxyd, so erhält man ausser Oel- und Margarinsäure eine neue Säure, die *Propylsäure,* deren grösster Theil sich mit dem Bleioxyd verbindet. Es wird kein Glycerin gebildet.

Destillirt man die Thranseife mit Aetzkalk und Chlorammonium, so erhält man eine concentrirte wässrige Lösung von Propylamin.

Der Verf. schliesst aus diesen leider ohne Angabe der Details der Untersuchung mitgetheilten Erfahrungen, dass das Glycyl C_6H_3, im Thran durch Propyl C_6H_7 ersetzt sei.

In der Häringslake hat der Verf. (a. a. O. Heft 4) Quellsatzsäure gefunden und glaubt, dass das Propylamin an diese in der Häringslake gebunden sei.

---

4) *Ueber künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsauren Kalk.*

N. S. Manross erwähnt in den Annalen der Chemie und Pharm. LXXXI, Heft 2, 243, dass beim Schmelzen von wasserfreiem wolframsauren Natron mit Chlorcalcium Krystalle von wolframsaurem Kalk erhalten werden, welche in Form, Dichtigkeit und Zusammensetzung mit dem Tungstein übereinstimmen.

(Diese Bildung von deutlich bestimmbaren Krystallen von wolframsaurem Kalk hat man oft zu beobachten Gelegenheit, wenn Behufs der Darstellung der Wolframsäure aus Wolframmineral, in nicht zu kleinem Maassstabe, die Wöhler'sche Methode, Schmelzen mit Chlorcalcium, angewendet wird. D. Red.)

XVIII.

Ueber das Chondrin und einige seiner Zersetzungsproducte.

Von

Dr. ***F. Hoppe.***

Obwohl die folgende Abhandlung, welche zum Theil bereits in meiner Inaugural-Dissertation: *de cartilag. structura et chondrino*, Berlin 1850 enthalten ist, nicht Resultate von Untersuchungen zu geben im Stande ist, welche unzweideutige Aufschlüsse über die Entstehung des Chondrins aus eiweissartigen Körpern und seine regressive Metamorphose im Organismus lieferten; ein Desiderat, welches mich vorzüglich zur Unternehmung dieser Arbeit bestimmt hatte, so reicht sie doch hin, das Chondrin chemischer Beurtheilung in mehreren Beziehungen soweit zugängig zu machen, als dies bezüglich der eiweissartigen Körper und des Glutins der Fall ist. Die verschiedenen Reactionen der Lösung des Chondrins, das Einzige, was bis jetzt ausser seiner atomistischen Zusammensetzung untersucht wurde, liessen auf grössere Differenzen zwischen Glutin und Chondrin bezüglich seiner Verbindungen und Zersetzungsproducte schliessen, als es sich bei näherer Untersuchung der letzteren ergab, indem dieselben sich als fast vollkommen mit denen des Leimes identisch erwiesen; es wird somit das Chondrin dem Leime des Bindegewebes unmittelbar zur Seite gestellt bleiben. Abgesehen von seiner atomistischen Zusammensetzung ist es nicht mehr vom Glutin verschieden als einzelne eiweissartige Körper von einander. Die Bestimmung des Atomgewichtes des Chondrin, wozu sich die Bleioxydverbindung recht wohl eignen würde, habe ich unterlassen, da einerseits bereits zwei Bestimmungen von

Mulder*) und Schröder**) vorliegen, andererseits aber die Kenntniss desselben noch gleichgültig bleibt, so lange keine Anwendung davon zur Erklärung der Entstehung und Constitution des Chondrins gemacht werden kann.

Die Knorpel, welche von mir zur Darstellung des Chondrin verwendet wurden, waren meist Rippenknorpel von jungen Selbstmördern und vom Kalbe. Einige vergleichende Versuche mit Gelenk- und Faserknorpeln zeigten durchaus keine Unterschiede der erhaltenen Lösungen von der der Rippenknorpel, wie dies bereits Mulder *(physiol. Chemie p. 603)* erwähnt hat. Pathologische Knorpelbildungen, das von J. Müller zuerst untersuchte und benannte *Enchondrom*, geben ein Chondrin, welches gleichfalls sich durch nichts von dem der Rippenknorpel unterscheidet. Die Frage, ob ein Unterschied zwischen dem Stoffe, welcher die Intercellularsubstanz der Knorpel ausmacht, und dem Chondrin zu machen sei, muss dahin gestellt bleiben, obwohl ich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Chondrin und Glutin keinen Grund finden kann, eine Trennung zwischen Collagen und Glutin, Chondrogen und Chondrin zu statuiren, so wenig als die Zusammensetzung dieser Körper durch das Lösen in kochendem Wasser geändert wird. Leider sind die Muttersubstanzen des Glutin und Chondrin nur mikrochemischen Studien zugängig, da die eingemengten morphologischen Elemente des Bindegewebes und Knorpels, die Zellen mit ihrem Inhalte und Kernen und die Gefässe eine Untersuchung *in toto* vereiteln.

Gewiss mit Recht erklären sich Lehmann und Mulder für die Ansicht, dass das Chondrin ein Gemenge verschiedener Substanzen sei, und es läst sich schon *a priori* annehmen, dass Zersetzungsproducte albuminartiger Körper stets in demselben enthalten sein müssen, besonders Mulders Proteïntritoxyd; jedoch mit demselben Recht kann man auch viele eiweissartige Körper, das Albumin selbst, und ebenso den Leim für Gemenge verschiedener Substanzen erklären und es bleibt trotz der Uebereinstimmung der Analysen noch sehr dahingestellt, ob

*) Mulder Pogg. Annal. XLIV. 440.
**) Schröder, Erdm. u. Marchand. Journal XXXIII. p. 364.

nicht alle diese Körper nur Gemenge verschiedener Substanzen darstellen.

Darstellung des Chondrin.

Wenn man grössere Mengen guten Chondrins zu erhalten wünscht, muss man sich zur Darstellung desselben stets des Papinschen Topfes bedienen. Die gewöhnlich gebräuchlichen Digestoren sind jedoch sehr unzweckmässig für die Bereitung von Leim eingerichtet, so dass man stets in Gefahr ist, dass das Gefäss platzt oder man durch plötzliches Abreissen des angeklebten Ventils die ganze Lösung verliert, wenn man nur auf kurze Zeit das Auge vom Thermometer wegwendet, oder man darf nur bei geringer Dampfspannung kochen. Die Ursache dieser Uebelstände ist der geringe Durchmesser des Sicherheitsventils. Ich verdanke meinem Bruder, dem Dampfmaschinenfabrikant C. Hoppe in Berlin die Construction und Anfertigung eines, so viel mir bekannt ist, neuen und eigenthümlichen Digestors, welcher nicht allein die grösste Bequemlichkeit zur Leimbereitung bietet, sondern sich auch durch die Sicherheit, welche er gewährt, auszeichnet. An diesem Digestor bildet der ganze Deckel das Ventil und derselbe wird durch eine Feder von Stahl angedrückt, deren Spannung durch die Umdrehungen einer Schraube bewirkt wird und auf einem Kreise um die Schraube abgelesen werden kann. Das Oeffnen und Schliessen des Topfes ist das Werk weniger Secunden, während es bei andern Papinschen Töpfen erforderlich ist, mehrere Schrauben loszudrehen etc.

Die Vorbereitung der Knorpel geschieht am besten auf folgende Art. Man kocht sie, nachdem man sie oberflächlich präparirt hat, in Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang, wodurch das *Perichondrium* zum Theil sich von selbst ablöst und aufrollt, zum Theil mit dem Messer schnell vom Knorpel entfernt werden kann. Die so erhaltenen reinen Knorpel schneidet oder schabt man in möglichst dünne Stücke und macerirt sie einige Stunden in kaltem Wasser, sodann bringt man sie in den Digestor und kocht sie darin mit einer hinreichenden Menge Wasser $^3/_4$—1 Stunde lang bei 2—3 Atm. Druck. Es wird hierdurch der grösste Theil der Knorpel gelöst. Nach dem Erkalten des Topfes auf 100° bringt man die Flüssigkeit sogleich auf mehrere Filter und wechselt dieselben, sobald das Filtriren einigermassen stockt.

Die Filtration des Chondrin geht sehr langsam von Statten und schon bei einer Abkühlung der Flüssigkeit auf 50° geht nur wenig Chondrin noch durch das Filter hindurch. Das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdampft, wird einige Stunden mit kaltem Wasser behandelt, dann decantirt, der Rückstand wieder getrocknet, gepulvert, mit Alkohol in kleinen Portionen ausgekocht, heiss filtrirt und nun das rückständige ziemlich reine Chondrin bei 120° getrocknet.

Wünscht man aus dem Chondrin die anorganischen Salze zu entfernen, so ist es erforderlich, dasselbe sogleich nach dem Filtriren der heissen Lösung mit Essigsäure zu fällen, einige Zeit warm zu digeriren, dann den Niederschlag absetzen zu lassen, die Flüssigkeit abzugiessen, den Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, bei 120° zu trocknen und im Uebrigen dann zu verfahren, wie es oben angegeben ist. Es würde dies Verfahren natürlich eine allgemeine Anwendung finden müssen, wenn nicht damit der Uebelstand verknüpft wäre, dass Chondrin, welches keine anorganischen Salze enthält, ungemein schwer von kochendem Wasser aufgelöst wird (siehe weiter unten.)

Man darf bei der Bereitung das Kochen nicht so lange fortsetzen, bis sich die ganze Knorpelintercellularsubstanz gelöst hat, indem man desto mehr verändertes Chondrin erhält, je länger das schon gelöste Chondrin mit Wasser gekocht wird. Gänzlich lässt sich jedoch die Entstehung von Zersetzungsproducten nie vermeiden und man wird nie eine Lösung erhalten, welche ganz frei von einem leichten Opalisiren wäre.

Die Extraction mit kochendem Alkohol ist vollkommen hinreichend, alles Fett und Seifen zu entfernen, und der Behandlung mit Aether vorzuziehen. Wie es scheint, ist auch bei eiweissartigen Körpern die Anwesenheit der Seifen, welche in Aether unlöslich sind, die Ursache neben der niedrigen Temperatur des kochenden Aethers, dass der letztere die Fette aus jenen Stoffen immer nur unvollkommen entfernt.

Das trockne Chondrin stellt eine in dünnen Schichten fast farblose, durchsichtige, in dickeren hellbraune harte und sehr spröde Masse dar; es ist analog dem Leim und Eiweiss sehr hygroskopisch und giebt die letzten Procenttheile des Wassers beim Trocknen im Luftbad bei 120° nur sehr langsam ab. An der Luft in Glasgefässe gebracht, welche trocken zu sein schienen,

aber vorher nicht erwärmt waren, klebte Chondrinpulver schnell fest. Wie der Leim verliert es durch diese Wasseraufnahme sehr an Elasticität und Sprödigkeit. Das Chondrin wird von kochendem Wasser nicht so schnell gelöst als Glutin, bildet, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, beim Erkalten eine Gallert wie dieses, und quillt, getrocknet in kaltes Wasser gebracht um ein Mehrfaches seines Volumens auf. Mulder *(physiol. Chemie p. 599)* giebt als Durchschnitt für den Aschengehalt des Chondrin 3,5 p. C. an. Dies ist gewiss zu wenig, wenn es nicht mit Essigsäure behandelt war, und in diesem Falle ist es zu viel. Eine mittlere Durchschnittszahl aus 5 Bestimmungen von Mulder, Scheerer und 2 von mir, ist 6,28 p. C. Das spec. Gewicht eines 6,42 p. C. Asche haltigen Chondrin, dessen Asche zu spec. Gewicht = 3,0 gerechnet wurde, betrug = 1,378; es ist jedoch auf diese Bestimmung nicht viel zu geben, da so viele Hindernisse sich der Bestimmung des spec. Gew. dieser Substanz entgegenstellten, dass ich selbst, trotz aller bewusster Vorsicht, diess Resultat nur als annähernd richtig betrachten kann.

Wie schon erwähnt quillt das Chondrin in Wasser zu einer voluminösen, undurchsichtigen Masse auf. Es wurde ein möglichst gut isolirtes Stück dieser Masse, bei 120° gut ausgetrocknet, schnell gewogen. 6,761 Grm. gaben 0,778 trocknes Chondrin oder 11,507 p. C. des ursprünglichen Gewichtes, so dass nach dieser Bestimmung das Chondrin ungefähr 7 Theile Wasser beim Aufquellen einsaugt oder sein 11 bis 12faches Volumen erlangt.

Modification des Chondrin.

Hat man eine Chondrinlösung bereitet, diese abgedampft, den Rückstand getrocknet, so erhält man, wenn man diesen Rückstand mit kaltem Wasser auslaugt, einen Körper in Lösung, welcher alle Reactionen des Chondrin giebt, nur beim Erkalten einer heissen concentrirten Lösung keine Gallert giebt, nicht sehr hygroskopisch ist und sich leicht in kaltem Wasser löst. Kocht man eine gute Chondrinlösung lange Zeit, so erhält man bei obiger Behandlung kein oder wenig rückständiges Chondrin, der grösste Theil oder das Ganze wird von kaltem Wasser aufgelöst. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Körper

ein modificirtes Chondrin ist, welches aus dem gallertgebenden Chondrin durch die Einwirkung des kochenden Wassers gebildet wird. Das analoge Verhalten des Glutins in kochendem Wasser ist längst bekannt und wird bei der Fabrikation des Leimes insofern berücksichtigt, als man das Abdampfen und heftige Kochen der Leimlösung so viel als möglich vermeidet. Ob diese Modification durch Wasseraufnahme aus dem ursprünglichen Chondrin hervorgehe und also als Hydrat desselben anzusehen sei, habe ich noch nicht untersucht. Eine Gas-Entwickelung habe ich nicht bemerkt; die Umwandlung geht im Papinschen Topfe ebenso vor sich wie beim Kochen der Lösung an der Luft; eine Sauerstoffaufnahme kann also nicht dabei stattfinden. Höhere oder niedere Temperatur (bis 4 Atm. Druck = 148° wurde untersucht), bei welcher die Chondrinlösung gekocht wird, scheint auf die Umwandlung weniger Einfluss zu üben, als die Zeitdauer während welcher gekocht wird. In einer dünnen Lösung scheint die Umwandlung schneller zu erfolgen, als in einer concentrirten. Leider sind genauere Untersuchungen wegen unvermeidlicher Verluste beim Kochen und schlechter Filtrirbarkeit des Chondrins fast unmöglich. Die Menge des in einer Lösung befindlichen modificirten Chondrins lässt sich aus der mehr oder weniger schnellen Filtration schätzen, wenn man die Concentration der Lösung kennt, indem gutes Chondrin auch in der Wärme nur sehr langsam filtrirt; die Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten der Lösung durch das Filter geht, enthält natürlich fast allein modificirtes Chondrin. Durch Behandlung mit Essigsäure kann man dies modificirte Chondrin vollkommen rein erhalten.

Wird das Kochen einer Lösung von modificirtem Chondrin lange Zeit fortgesetzt, so bildet sich ein amorpher, flockiger Niederschlag, welcher in Wasser, Alkohol und Aether vollkommen unlöslich zu sein scheint; von Alkalien wird er leicht aufgelöst.

Verhalten des Chondrin gegen Essigsäure.

Das Verhalten, welches eine heisse Chondrinlösung beim Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zeigt, ist das vorzüglichste Charakteristicum, welches das Chondrin vom Glutin unterscheidet, und hat zur Entdeckung des ersteren geführt. J Müller

fand, dass, wenn man eine warme Chondrinlösung mit Essigsäure versetzt, sich ein äusserst feinkörniger Niederschlag bilde, der sich im Ueberschuss der Essigsäure nicht wieder löst; Leimlösung wird durch Essigsäure nicht verändert. Der Niederschlag besteht aus mikroskopischen, verschieden grossen, durchsichtigen farblosen Kügelchen, ist so fein, dass er das Filter leicht durchdringt und wird selbst durch tagelanges Stehen nicht filtrirbar. Kocht man die Flüssigkeit, so schmelzen die Körnchen, vereinigen sich, hängen sich als gallertartiger Niederschlag an die Wandungen des Gefässes und dieser kann nun durch Abgiessen der Flüssigkeit isolirt erhalten werden. 0,295 Grm. des bei 120° getrockneten, mit kaltem Wasser und Alkohol ausgezogenen und wieder getrockneten Niederschlages gaben nur 0,002 Grm. Asche oder 0,68 p. C. Es kann somit dieser Niederschlag fast frei von anorganischen Gemengtheilen erhalten werden. Wird der noch feuchte Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, so nimmt er nach längerem Auswaschen ziemlich plötzlich um ein Bedeutendes an Volumen zu. Eine Portion des feuchten, frischen Niederschlages wurde mit viel Wasser in ein graduirtes Gefäss gebracht. Das Volumen des Niederschlages betrug nach vollkommenem Absetzen desselben 2,5 C. C. Das Wasser wurde täglich abgehoben und neues aufgegossen. 5 Tage blieb der Niederschlag in gleichem Volumen, am 6. machte er plötzlich 5 C. C. aus und blieb nun bei diesem Volumen. Der Versuch war bei 5—6° Lufttemperatur gemacht; von eingetretener Fäulniss war am 7. Tage noch nichts wahrzunehmen.

Eine Portion in Wasser aufgequollenen und zum Brei zerriebenen Chondrins wurde mit viel Wasser in das graduirte Gefäss gebracht, gut absetzen lassen. Der Niederschlag betrug 33 C. C., dann Essigsäure zugesetzt und aufgerührt; der Niederschlag betrug nach 12 Stunden 14,5 C. C., also 2 C. C. weniger als die Hälfte und war nach 18 Stunden in seinem Volumen nicht geändert. Der Fehler um 2 C. C. ist wahrscheinlich dadurch bewirkt, dass die Theilchen des aufgequollenen Chondrin weniger dicht sich an einander anlagern können, als nachdem sie durch den Essigsäurezusatz ein kleineres Volumen erhalten haben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Niederschlag,

welcher in einer Chondrinlösung durch Essigsäure bewirkt wird, um sein Volumen Wasser weniger enthält, als das in reinem Wasser aufgequollene Chondrin; 2) dass Essigsäure auf aufgequollenes Chondrin ebenso einwirkt, als auf gelöstes und 3) dass durch Auswaschen des Niederschlages mit Wasser (i. e. Entfernung der adhärirenden Essigsäure) das Chondrin seine Eigenschaft, in Wasser zu einem bestimmten Volumen aufzuquellen, wieder erlangt. In Wasser aufgequollenes Chondrin wurde = 1 Gew.-Theil Chondrin auf 7 Thle. Wasser gefunden, es würde also im Niederschlage durch Essigsäure ungefähr 1 Thl. Chondrin auf 3 Thle. Wasser kommen.

Der Niederschlag zeigt durchaus keine wesentlichen Verschiedenheiten vom ursprünglichen Chondrin; neutralisirt man die Lösung durch ein Alkali oder setzt man ein Salz zur Lösung, so löst sich das Chondrin schnell wieder auf.

Um zu entscheiden, ob nicht dennoch Essigsäure in dem Niederschlage mit dem Chondrin verbunden sei, wurde:

1. Eine Portion des Niederschlages bei 120° getrocknet, in Wasser zertheilt und mit Barytwasser bei 80° eingedampft, getrocknet, gepulvert, mit kochendem Alkohol behandelt, heiss filtrirt, das Filtrat auf essigsauren Baryt geprüft, es befand sich aber keine Spur Baryt in dem Filtrate.

2. Eine gleiche Portion mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, gab in der Vorlage ein Destillat, welches mit Natron versetzt und arseniger Säure beim Erhitzen kein Kakodyloxyd lieferte.

3. Eine Portion des getrockneten Niederschlages löste sich beim Kochen mit Wasser allmählich zum grössten Theil auf, und wurde durch Essigsäure aus der filtrirten Lösung abermals gefällt.

4. Die in kaltem Wasser lösliche Modification des Chondrin wurde gleichfalls durch Essigsäure gefällt und löste sich, wenn der Niederschlag bei 120° getrocknet war, wieder in kaltem Wasser auf, ohne eine Gallerte zu bilden; es wurde gleichfalls aus dieser Lösung wieder durch Alaun und Essigsäure gefällt.

Wurde eine Chondrinlösung mit Essigsäure gefällt, so gab die darüber stehende Flüssigkeit nach dem Filtriren und Eindampfen stets noch einen Rückstand von Chondrin, sobald das Chondrin nicht frei von anorganischen Salzen gewesen war.

Nach Allem kann kein Zweifel sein, dass das Chondrin bei der Präcipitation mittelst Essigsäure weder mit dieser in Verbindung tritt, noch von ihr zersetzt wird, sondern einfach durch die Essigsäure aus seiner Lösung im Wasser ausgefällt wird. Das Verhalten des Chondrin zu Wasser, Essigsäure und ihren verdünnten Lösungen, Alkohol und Aether und ihren Mischungen mit Wasser ist also hauptsächlich dadurch charakterisirt, dass es in dem einen mehr aufquellen kann als in dem andern. Das Aufquellen kann aber nur dadurch bedingt sein, dass die Wände der Capillarräume zwischen den constituirenden Theilchen des Chondrin mit einer gewissen Kraft Flüssigkeitstheilchen in dieselben hineinziehen; es ist also das Volumen, um welches das Chondrin beim Aufquellen in einer Flüssigkeit zunimmt, nur der Ausdruck für die Grösse der Adhäsion dieser Flüssigkeit an dem Chondrin. Ganz analoge Verhältnisse finden wir bei der Intercellularsubstanz des Knorpels, beim Bindegewebe (Verschiedenheit des Bindegewebes im Wasser und im Spiritus) sowie bei sämmtlichen eiweissartigen Körpern. Vielleicht ist das sogenannte Ueberführen der letzteren in den coagulirten Zustand nichts Anderes, als eine Aenderung der Capillarattraction dieser Körper, deren specielle Ursache freilich dunkel bleibt. Es fragt sich aber überhaupt, ob die eiweissartigen Körper sowie das eigentliche Chondrin als im Wasser gelöst betrachtet werden können, ob sie in ihrem sogenannten löslichen Zustande nicht ebenso im Wasser suspendirt bleiben, wie das Fibrin, welches sich freiwillig ausscheidet, vor der Gerinnung gewiss nur existirt. Die Gallertbildung beim Erkalten der Chondrin- oder Glutinlösung giebt analog der Gerinnung des Fibrin eine nicht zu übersehende Andeutung, dass hier keine Lösung mehr angenommen werden kann, und dass wohl überhaupt nie eine solche stattgefunden hatte, sondern dass nur die Anziehungskraft der Chondrin- und Glutinoberfläche zu den Wassertheilchen eine geringere geworden ist als die der Theilchen zu einander, obwohl die letztere hier nicht mit der Kraft wirkt (oder die erstere im Verhältniss nicht so unbedeutend wird) als beim Fibrin, welches in seiner Gerinnung sich contrahirt und das Wasser zum Theil austreibt. Analog dem Chondrin würde man also in der Fähigkeit des Blutkuchens sich zu contrahiren nicht Andeutungen über die Gerinnungsfähigkeit des Fibrins suchen können, sondern diese

Fähigkeit des Blutkuchens als den Ausdruck gewisser Qualitäten des Serum ansehen müssen, während die Eigenschaften des Fibrins nicht als so leichtsinnig wechselnd anzunehmen sind. Das Verhalten des modificirten Chondrin zur Essigsäure und zu Wasser würde sich dann so deuten lassen, dass man annähme, die Attraction desselben zum Wasser sei durch das Kochen grösser geworden. Rücksichtlich des Albumins würde meiner Annahme die Entdeckung von C. Schmidt*), dass beim Auflösen von Eiweiss in Wasser eine Verdichtung um 0,42 Volumenprocente stattfände, nichts entgegenstehen, da einerseits lösliches Albumin ohne Salze nicht existirt, und die Einwirkung dieser schwierig zu berechnen wäre, andererseits es nicht Wunder nehmen könnte, wenn auch tropfbar flüssige Körper analog den gasförmigen (in porösen Körpern) eine Verdichtung an der Oberfläche fester Körper erführen. Es würde dies letztere mit zur Erklärung der Thatsache beitragen, dass pulverisirte feste Körper unter Wasser bestimmt ein höheres spec. Gewicht zeigen als dieselben Körper in nicht pulverisirtem Zustande.

Die Anwesenheit unlöslicher Kalksalze in den wässrigen Lösungen des Chondrin, Glutin und der eiweissartigen Körper spricht sehr für die Annahme, dass diese selbst darin in nicht gelöstem Zustande sich befinden.

Jedenfalls walten hier Verhältnisse ob, welche die Grenzen zwischen Mischung und Mengung tangiren, und diese beiden scheinen ebenso in einander zu verschwimmen bei diesen Substanzen, als diese selbst unmerklich sich unter den Händen in andere chemische Compositionen umsetzen; Erscheinungen, welche für die complicirtesten Substanzen, welche chemische Wahlverwandtschaften hervorrufen können, höchst charakteristisch sind.

Verhalten des Chondrin gegen Milchsäure.

Das Verhalten dieser Säure gegen Chondrin fand ich dem der Essigsäure vollkommen analog. Ebenso scheinen die Niederschläge, welche sehr geringe Zusätze von Mineralsäuren in Chondrinlösungen erzeugen, auf demselben Vorgange zu beruhen. Setzt man die letzteren in grösseren Portionen hinzu, so löst sich das Chondrin leicht auf und scheint dann chemische Ver-

*) Schmidt, Charakt. d. epid. Cholera p. 26.

bindungen mit denselben einzugehen, analog dem Eiweiss. Diese letzteren Reactionen haben bekanntlich schon Simon und Vogel angegeben.

Zersetzung des Chondrin durch Schwefelsäure.

Eine Portion Chondrin wurde in einem etwa gleichen Volumen Schwefelsäure zertheilt 3 Tage stehen gelassen. Dasselbe löste sich darin bald zu einer schleimigen Flüssigkeit unter allmählicher Schwärzung. Dann wurde die Lösung in die doppelte Quantität Wasser gebracht, und die gemischte Flüssigkeit über 3 Stunden lang im Kochen erhalten, wobei das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit restituirt wurde. Es schied sich dabei Kohle aus der dunkelbraunen Flüssigkeit ab. Mit kohlensaurem Kalke neutralisirt, wurde nun die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat eingedampft, bei 100° getrocknet, schnell gepulvert und mit kleinen Portionen Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Die gelbe alkoholische Lösung trübte sich beim Erkalten nicht und hinterliess beim Verdunsten ein braunes zähes Extract, welches bei 100° getrocknet sich pulverisiren liess, aber beim Erkalten an der Luft schnell zerfloss. Aus der wässerigen Lösung dieser Substanz erhielt ich durch allmähliches Verdunsten derselben weisse oder braune Körner von verschiedener Grösse in bedeutender Menge, welche bei starker Vergrösserung betrachtet zum Theil gar keine Structur erkennen liessen und nur in der Mitte eine Depression zeigten, zum Theil sich deutlich aus kleinen radialgestellten Krystallplättchen oder Nadeln zusammengesetzt erwiesen. Versuche, diese Krystallkörner durch Alkohol vom adhärirenden braunen Extracte zu reinigen, gelangen mir theilweise, besser dagegen schnelles Abspülen mit Wasser und Auspressen zwischen Filtrirpapier. Beim nochmaligen Umkrystallisiren zeigten sich dann ausser den hellgelben grossen Körnern noch dendritisch gestellte mikroskopische Krystallplättchen.

1. Die Körner schmelzen auf Platinblech erhitzt, fast ohne Verkohlung und ohne merklichen Rückstand zu hinterlassen.

2. Eine andere Probe im Sandbade allmählich auf 180° erhitzt schmolz, und sublimirte endlich zum grössten Theil. Das krystallinischkörnige, schneeweisse Sublimat löste sich wenig in Alkohol, leicht in Wasser und gab mit Platinchorid keinen Niederschlag bei Alkoholzusatz.

3. Ein anderer Theil in Salpetersäure gebracht, löst sich leicht darin ohne Farbenänderung; nach und nach erscheinen in der Lösung dendritische Gruppen von Krystallen.

4. Weder die Lösung der Körner noch die des Extractes gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali eine blaue Lösung.

Diese Reactionen lassen sich nicht anders deuten, als dass der Körper, welcher diese Körner bildet, Leucin war. Leider war die Quantität des erhaltenen sublimirten Leucins zu gering, um die Elementaranalyse anstellen zu können. Als ich zur Vergleichung Leucin auf dieselbe Weise aus Leim darstellte, erhielt ich dasselbe ganz in der nämlichen krystallinischen Form, obwohl ich nirgends als in Berzelius Lehrbuche die Krystalle des Leucin so beschrieben gefunden habe, als ich sie aus Chondrin und Glutin erhalten habe.

Die Abwesenheit des Glycin unter den erhaltenen Zersetzungsproducten ergab sich aus ihrer Reaction gegen Kupferoxydhydrat. Sie ist auch sehr wohl erklärlich aus dem Umstande, dass Glycin durch Kochen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure schnell und vollständig zersetzt wird.

Verhalten des Chondrin gegen schweflige und salpetrige Säure.

Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch eine warme Chondrinlösung wird die letztere bald milchig trübe, es setzt sich dann ein pulveriger, später zusammenklebender Niederschlag zu Boden. Der abfiltrirte Niederschlag wurde beim Auswaschen gallertartig und zeigte keinen wesentlichen Unterschied vom Chondrin. Das Filtrat enthielt schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Ammoniak, ein chokoladebraunes, sehr hygroskopisches Extract, welches zum Theil von Alkohol gelöst wurde, und nach dem Verdunsten einige Krystallkörner ähnlich dem Leucin gab.

Die erste Einwirkung der schwefligen Säure scheint also darin zu bestehen, dasselbe aus seiner Lösung einfach zu fällen, wie die Essigsäure; bei längerer Einwirkung tritt Zersetzung unter Ammoniakbildung ein.

Der Leim wird aus seinen Lösungen durch schweflige Säure nicht gefällt, so wenig als durch salpetrige Säure. Gegen diese letztere verhielt sich die Chondrinlösung fast ganz wie

gegen die schweflige Säure, nur wurde bei längerer Einwirkung aus dem Chondrinniederschlage Mulders Xanthoproteinsäure gebildet.

Einwirkung der Alkalien und Erden.

Fixe Alkalien in geringer Menge einer Chondrinlösung zugesetzt, zersetzen dasselbe nicht, so lange nicht eine höhere Temperatur angewendet wird; sie verhindern die Gallertbildung beim Erkalten und scheinen mit dem Chondrin in chemische Verbindung zu treten. Beim Kochen tritt allmähliche Zersetzung unter schwacher Ammoniakentwickelung ein, eine Zersetzung, welche jedoch durchaus nicht, wie behauptet worden ist, Leim bildet; nur ist das Chondrin jetzt schwer zu erkennen, da es durch keins der charakteristischen Reagentien mehr gefällt werden kann wegen Anwesenheit des Alkali. Ammoniak verhält sich ebenso, doch scheint hier selbst beim Kochen nur sehr allmähliche Zersetzung einzutreten; man kann daher durch etwas Ammoniakzusatz die Lösung des Chondrin sehr beschleunigen, die erhaltene Lösung lässt sich jedoch durch längeres Kochen nicht vollständig vom Ammoniak befreien.

In concentrirten Lösungen der Alkalien löst sich Chondrin sehr schnell auf unter heftiger Ammoniakentwickelung. Kocht man die Lösung, so nimmt die Ammoniakentwickelung bald ab, aber selbst wenn die Alkalilösung sehr concentrirt ist, vergeht lange Zeit, ehe die Ammoniakentwickelung unmerkbar wird, so dass ich in einem Falle bei bedeutendem Ueberschuss von Kali eine Lösung 30 Stunden kochen musste, bis alle Ammoniakentwickelung aufhörte.

Die auf diese Art erhaltene Lösung wurde mit Schwefelsäure gesättigt, eingedampft, bei 100° getrocknet, gepulvert (beim Erkalten zerfloss das Pulver an der Luft und entzog auch wasserhaltigem Alkohol Wasser.) Das Pulver wurde mit vielen Portionen Alkohol ausgekocht; die alkoholische, heiss filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten, ohne jedoch Krystalle abzusetzen. Beim Erwärmen verschwand diese Trübung sogleich wieder. Nach dem Einengen und freiwilligen Verdunsten blieb ein sirupartiges Extract als Rückstand, welches nicht einmal mikroskopische Krystalle enthielt, in Aether gar nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme mehr, in Wasser in allen Ver-

hältnissen löslich war. Essigsäure, Gerbsäure, essigsaures Bleioxyd, Platinchlorid gaben in der Lösung des Extractes keinen Niederschlag, salpetersaures Silberoxyd dagegen bewirkte einen weissen wolkigen Niederschlag. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali versetzt entstand eine schön dunkelblaue Lösung, welche weder beim Stehen noch beim Kochen sich veränderte.

Eine Portion des Extractes wurde mit frischgefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Kupferoxydhydrat gemengt, und gekocht, vom überschüssigen Kupferoxydhydrat abfiltrirt und bis zur Sirupsconsistenz eingeengt. Nachdem dieser Sirup einige Tage gestanden hatte, fand sich darin eine grosse Menge hellblauer Krystallnadeln, die sich unter dem Mikroskope als sehr spitzige vierseitige Pyramiden erwiesen. Es gelang mir durch Tage lang fortgesetztes Durchleiten von Schwefelwasserstoff nicht, das Kupfer aus der Lösung dieser Nadeln abzuscheiden; die Lösung wurde zwar bald braunschwarz, aber das Schwefelkupfer war in Lösung und ging durchs Filter. Entweder war also an die Stelle des Kupferoxyds Schwefelkupfer in die Verbindung eingetreten, oder die geringe Menge des den Krystallen adhärirenden Extractes hatte die Fällung verhindert, obwohl das letztere sehr unwahrscheinlich erscheint.

Weder durch Extrahiren mit Alkohol, noch durch halbjähriges Stehenlassen wurde in dem Extracte eine auch nur mikroskopische Krystallbildung oder andere Umwandlung hervorgebracht. Als Salpetersäure concentrirt zu einem Theile des Extractes gesetzt wurde, schieden sich erst Gruppen radialgestellter grashalmartig gewundener Krystalle aus, später erschienen einige vierseitige Prismen, die sich bei der Untersuchung als Salpeter erwiesen. Dieselben verpufften beim Erhitzen wenn sie nicht ganz sorgfältig gereinigt waren, im letzteren Falle schmolzen sie und hinterliessen einen weissen Rückstand.

Eine andere Portion des Extractes in Wasser gelöst wurde mit einem Strome Stickoxyd behandelt, dann zur vollkommenen Trockne abgedampft, und mit kochendem Aether extrahirt; der verdunstende Aether hinterliess eine geringe Menge eines öligen Rückstandes.

Von diesem letzteren musste es der geringen Menge wegen unentschieden bleiben, ob es Leucinsäure gewesen und also der Extract leucinhaltig sei; dass der Extract Glycin in grosser

Menge enthalten habe, kann nach obigen Reactionen keinem Zweifel unterliegen. Die Anwesenheit von Kali und andern unkrystallinischen Substanzen in dem Extracte, welche durch die Reaction von salpetersaurem Silberoxyd gegen die Extractlösung angedeutet wird, erklärt hinlänglich das Fehlen krystallinischer Ausscheidung des Glycins. Die Ausscheidung von Salpeter auf Zusatz von Salpetersäure scheint gegen die Anwesenheit des Glycin zu sprechen, da die Ausscheidung von Glycinsalpeter hätte erwartet werden können, dennoch kann ich auf der andern Seite dieser Reaction nicht so grosses Zutrauen schenken, als der des Kupferoxydhydrates.

Auch durch lange fortgesetztes Kochen von Chondrin mit Kalkmilch wurden keine besseren Resultate erhalten. Die filtrirte Lösung eingedampft, hinterliess einen sehr hygroskopischen Rückstand, der beim Stehen an der Luft zu einem lange Fäden ziehenden Extract sich umwandelte und beim langen Stehen unregelmässige warzige Gruppen von kohlensaurem Kalk absetzte, während sich kohlensaurer Kalk auch noch in der Lösung befand. Im Uebrigen verhält sich diese Substanz mit Schwefelsäure gesättigt, mit Alkohol gelöst und verdunstet eben so als das Extract des mit Kali zersetzten Chondrin. Eben so wenig als Glycin hier erhielt ich nach dem Kochen des Extractes mit concentrirter Schwefelsäure Krystalle von Leucin, indem nach der Neutralisation mittelst kohlensaurem Kali nur ein hygroskopisches Extract zurückblieb, welches mit Alkohol heiss extrahirt einige nicht näher untersuchte Krystallnadeln absetzte, während es an der Luft zerfloss.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Chondrin mit 2 Thl. Kali im Silbertiegel, bis die Substanz die braune Farbe verlor und gelb wurde, erhielt ich bei 2 Versuchen kein Tyrosin, nur wenig Leucin, eine grosse Quantität Oxalsäure und eine andere nicht bestimmte, nicht flüchtige organische Säure, deren Kalisalz in langen, platten Pyramiden krystallisirte, in Alkohol fast gar nicht, in Wasser leicht gelöst wurde; von Kali getrennt konnte ich sie nicht krystallinisch erhalten. Als ich den Versuch zur Untersuchung dieser Säure wiederholte, erhielt ich dieselbe nur in höchst geringer Quantität, dagegen um so mehr Oxalsäure, ohne dass das Verfahren bei diesem Versuche in irgend einer Weise abgeändert gewesen wäre.

Fäulniss des Chondrin.

Eine Portion Chondrin wurde einen Monat lang in Wasser zertheilt bei Sommertemperatur stehen gelassen. Es bildete sich bald eine trübe Lösung, welche viel von der im kaltem Wasser löslichen Modification des Chondrin enthielt, später entstand ein amorpher Niederschlag, ähnlich in seinem Verhalten durch Kochen des löslichen Chondrins erhaltenen. Nach einem Monat zeigte die filtrirte und im Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit wetzsteinförmige Krystalle, die sich bald, wie das milchsaure Zinkoxyd in Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung umwandelten. Diese Krystalle verschwanden beim weiteren Einengen wieder und erschienen nicht wieder im Alkoholextract, welcher einige Leucinkörner und wenige kleine sternförmige Krystalle (wahrscheinlich baldriansaurer Kalk) zurückliess.

Bei der Oxydation mit Chromsäure bildete sich viel Blausäure, keine Ameisensäure und Essigsäure, die weitere Destillation verunglückte 2 Mal wegen nicht zu bewältigenden Schäumens der Flüssigkeit im Kolben.

XIX.

Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide.

Von

Dr. ***Hinterberger.***

(Fortsetzung der Mittheilungen in d. Journ. Bd. LIII, 426 aus d. Sitzungsberichten d. Kais. Akad. d. W. zu Wien. Bd. VII, 3. Heft.)

V. Narkotin-Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Narkotin, die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen weissen Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn im Wasserbade trocknete, in zwei Volumtheilen Alkohol, dem man einen Volumtheil concentrirte Salzsäure zugab, ohne zu erwärmen auf, giesst zu der klaren Lösung so lange in kleinen Portionen destillirtes Wasser, bis die bei jedem Zusatz von Wasser ent-

stehende Trübung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und bringt nun diese geringe Trübung durch gelindes Erwärmen zum Schwinden, so scheidet sich die Quecksilberchlorid-Verbindung vollkommen weiss und klein krystallisirt aus. Da die Verbindung in Wasser unlöslich ist, so kann sie damit zur Genüge ausgewaschen werden.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Narkotin-Quecksilberchlorids ergab folgende Resultate: 0,6825 Grm. der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,092 Grm. Kohlensäure, 0,24 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

Dieses giebt in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	43,64	44,15	C_{42}	252
Wasserstoff	39,06	3,86	H_{22}	22
Stickstoff	—	2,44	N	14
Sauerstoff	—	19,62	O_{14}	112
Quecksilber	18,02	17,52	Hg	100
Chlor	—	12,41	Cl_2	70,8
		100,00		570,8

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel:

$$C_{42}H_{21}NO_{14} + HCl + HgCl.$$

Hr. Theodor Wertheim wies nach, dass ausser dem schon lange bekannten Blyth'schen Narkotin noch zwei andere mit demselben homologe Basen vorkommen*). Er nennt die eine derselben, die durch den Ausdruck $C_{48}H_{27}NO_{14}$ bezeichnet wird, Propyl-Narkotin, weil sie bei der Temperatur von 200° C. mit Kalihydrat behandelt, Propylamin giebt, die andere, die bei derselben Behandlung Methylamin giebt, und deren Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$ ist, Methyl-Narkotin, und glaubt das Blyth'sche Narkotin schon im voraus Aethyl-Narkotin nennen zu dürfen, da er sich für überzeugt hält, dass dieses bei der Zersetzung durch Kalihydrat Aethylamin liefern wird.

Zieht man vom Methyl-Narkotin C_2H_2 ab, so bekommt man die Formel des von mir analysirten Narkotins:

$C_{44}H_{23}NO_{14}$ Methyl-Narkotin,
C_2H_2 — 2 Aequiv. Kohlenwasserstoff.

$C_{42}H_{21}NO_{14}$ Narkotin *Narc.*

*) Dies. Journ. LIII., 431.

In welcher interessanten Beziehung die verschiedenen bis jetzt bekannten mit dem Blyth'schen Narkotin homologen Basen zu einander stehen, wird am besten aus folgendem Schema ersichtlich sein.

Narkotin	$C_{42}H_{21}NO_{14} = \overset{+}{Narc.}$
Methyl-Narkotin	$C_{44}H_{23}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 2CH$
Blyth'sches Narkotin (Aethyl-Narkotin)	$C_{46}H_{25}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 4CH$
Propyl-Narkotin	$C_{48}H_{27}NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 6CH$

Das mit *Narc.* bezeichnete Narkotin unterscheidet sich von den andern 3 Basen, wie sich Ammoniak von Methylamin, Aethylamin und Propylamin unterscheidet.

Ammoniak $= NN_3$
Methylamin $= NH_3 + 2CH$
Aethylamin $= NH_3 + 4CH$
Propylamin $= NH_3 + 6CH$.

Ich verdanke diese Sorte Narkotin Hrn. Prof. Redtenbacher, welcher es aus der Fabrik des Hrn. Morson in London erhielt. Die Krystalle waren farblose Prismen von Rabenfederkielsdicke, hatten fast durchgehends eine Länge von einem halben Zoll und darüber, und waren mit glatten glänzenden Flächen versehen.

VI. Brucin-Quecksilberchlorid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man salzsaures Brucin in starkem Alkohol löst, und dazu eine concentrirte alkoholische Lösung von Sublimat giesst. Giebt man zu dem hierdurch entstandenen Magma von kleinen Krystallnadeln nach etwas Weingeist und concentrirte Salzsäure und erwärmt es gelinde, so bekommt man eine klare Auflösung, aus der sich beim langsamen Abkühlen die Verbindung in ziemlich langen Nadeln, die vollkommen farblos sind, abscheidet. — Man wirft diese Krystalle auf ein Filter, wäscht sie zuerst mit viel Wasser, dann mit starkem Alkohol und trocknet sie im Wasserbade.

Bei der Analyse ergab sich Folgendes:

0,4418 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd

verbrannt 0,6371 Grm. Kohlensäure, 0,1593 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	39,31	39,36	C_{46}	276
Wasserstoff	4,00	3,85	H_{27}	27
Stickstoff	—	3,99	N_2	28
Sauerstoff	—	9,12	O_8	64
Quecksilber	27,84	28,52	Hg_2	200
Chlor	—	15,16	Cl_3	106,2
		100,00		701,2

wornach sich die Formel für das Brucin-Quecksilberchlorid folgender Maassen gestaltet:

$$C_{46}H_{26}N_2O_8 + HCl + 2HgCl,$$

d. i. ein Aeq. salzsaures Brucin, 2 Aeq. Quecksilberchlorid. Dieser Ausdruck bestätigt die Richtigkeit der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$, die Dollfus und Anderson aus ihren Analysen von Brucinverbindungen ableiteten.

VII. Berberin-Quecksilberchlorid.

Um diese Verbindung schön krystallisirt zu erhalten, bereitet man sich eine Lösung von Berberin in viel starkem Alkohol, säuert diese mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse an, und richtet sich ebenfalls eine alkoholische mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid zurecht. Vermischt man beide Flüssigkeiten kochend heiss, so bleibt die Flüssigkeit klar, während des Abkühlens aber scheidet sich nach kurzer Zeit die Verbindung in schönen lebhaft gelbgefärbten seidenglänzenden Nadeln ab. Man giesst nun die noch gelbgefärbte Mutterlauge von den Krystallen ab, und wäscht sie zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und zuletzt nochmals mit Weingeist. Das Berberin-Quecksilberchlorid ist luftbeständig, verändert sich nicht bei 100° C. und löst sich in sehr viel heissem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab:

I. 0,6025 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,0408 Grm. Kohlensäure, 0,1915 Grm. Wasser und 0,1215 Grm. Quecksilber.

II. 0,8029 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Blei-

oxyd verbrannt 1,3865 Grm. Kohlensäure, 0,2645 Grm. Wasser und 0,1581 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	47,10	47,09	47,740	C_{42}	252
Wasserstoff	3,53	3,66	3,599	H_{19}	19
Stickstoff	—	—	2,650	N_1	14
Sauerstoff	—	—	13,640	O_9	72
Quecksilber	20,17	19,69	18,950	Hg_1	100
Chlor	—	—	13,421	Cl_2	70,8
			100,000		527,8

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel:

$$C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HgCl.$$

Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Gehalte an Quecksilber veranlasste mich, dieses Berberin-Quecksilberchlorid nochmals umzukrystallisiren, um es so, wo möglich ganz rein zu erhalten. Ich löste daher die Krystalle in heissem destillirten Wasser auf, aus der Lösung fielen bald längere und grössere Krystalle heraus, die aber eine andere Zusammensetzung hatten, wie nachstehende Analyse zeigt:

0,716 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,9898 Grm. Kohlensäure, 0,1847 Grm. Wasser und 0,2178 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	37,700	37,990	C_{42}	252
Wasserstoff	2,866	2,865	H_{19}	19
Stickstoff	—	2,100	N_1	72
Sauerstoff	—	10,860	O_9	72
Quecksilber	30,42	30,160	Hg_2	200
Chlor	—	16,025	Cl_3	106,2
		100,000		663,2

Es ist mithin diese Verbindung so zusammengesetzt:

$$C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + 2HgCl.$$

Durch das Umkrystallisiren des Berberin-Quecksilberchlorids von der Zusammensetzung $C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HgCl$ erhält man also eine Quecksilberverbindung, die auf ein Aequivalent salzsaures Berberin zwei Aequivalente Quecksilberchlorid enthält.

VIII. Caffeïn-Quecksilberchlorid.

Das Caffeïn hat bekanntlich schwache basische Eigenschaften und giebt mit Säuren wenig entschiedene Salze. Mit Platinchlorid geht seine salzsaure Lösung eine Doppelverbindung ein von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_4O_4 + HCl + PtCl_2$, diesem nach glaubte ich hoffen zu dürfen, eine ähnlich zusammengesetzte Quecksilber-Verbindung darstellen zu können. Ich versetzte daher eine concentrirte weingeistige Lösung von Caffeïn mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, und fügte dazu eine wässerige Lösung von Sublimat. Es schied sich sogleich eine solche Menge kleiner Krystallnadeln ab, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Durch gelindes Erwärmen lösten sich die Krystalle wieder und es schossen nun lange, seidenglänzende, theilweise sternförmig gruppirte Krystalle an. Sie wurden mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse gab folgende Resultate: 0,7193 Grm. der Verbindung lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5395 Grm. Kohlensäure, 0,1386 Grm. Wasser und 0,3065 Grm. Quecksilber.

Dieses macht in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	20,45	20,65	C_{16}	96
Wasserstoff	2,14	2,15	H_{10}	10
Stickstoff	—	12,08	N_4	56
Sauerstoff	—	6,88	O_4	32
Quecksilber	42.61	43,00	Hg_2	200
Chlor	—	15,24	Cl_2	70,8
		100,00		464,8

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HgCl.$$

Es ist diess dieselbe Verbindung, wie sie Nicholson erhielt, indem er eine wässerige Caffeïnlösung mit Aetzsublimat versetzte.

Trotzdem, dass ich die salzsaure Lösung von Caffeïn dem Quecksilberchlorid zur Verbindung darbot, bildete sich doch kein Salz in der Form, wie ich sie bei den andern Alkaloiden erhielt, dass nämlich das salzsaure Alkaloid mit dem Quecksilberchlorid sich zu einem Doppelsalze vereinigt hätte. Es war die Analyse des Caffeïn-Quecksilberchlorids für mich auch dess-

halb interessant, weil ich hierbei Gelegenheit hatte, zu erfahren, dass Bunsen's Methode der Quecksilberbestimmung vor der von Nicholson angegebenen bezüglich der Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung den Vorzug verdiene.

Aus dem von mir analysirten Cinchonin-Quecksilberchlorid leitete ich die Formel $C_{38}H_{22}N_2O_2 + 2HCl + 2HgCl$ ab, die der von Laurent angegebenen Platindoppelverbindung ganz analog ist. Ich krystallisirte das hierzu verwendete Cinchonin um und verwendete die zuerst herausgefallenen Krystalle, um daraus die Doppelverbindung darzustellen. Ich wurde hierzu durch die Abhandlung über das Cinchonin von Dr. Hlasiwetz veranlasst. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des umkrystallisirten Cinchonins mit der alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid erstarrte nicht die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von kleinen Krystallnadeln, wie selbes bei der Bereitung des Cinchonin-Quecksilberchlorids aus käuflichem Cinchonin der Fall war, und es schieden sich selbst nach 24 Stunden keine Krystalle ab. Erst auf Zusatz von Wasser entstand ein weisser Niederschlag, der in der Kälte krystallinisch wurde. Die Analyse des so erhaltenen Cinchonin-Quecksilberchlorids brachte mich unterdessen zur Ueberzeugung, dass ich es damals mit einem Gemenge aus den jüngst von Hlasiwetz im käuflichen Cinchonin aufgefundenen Körpern zu thun hatte.

Atropin-Quecksilberchlorid konnte ich nicht in einer für die Analyse passenden Form erhalten. Es giebt wohl salzsaures Atropin mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, dieser ballt sich aber bald zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Es konnte dieser Uebelstand selbst dadurch nicht gehoben werden, dass das Gemisch bei starker Abkühlung gemacht wurde.

Mehrere Versuche, die ich mit Atropin anstellte, brachten mich zur Ueberzeugung, dass Planta in vollem Rechte sei, wenn er sagt, dass die Atropinsalze sehr schwer krystallinisch zu erhalten sind. So gelang es mir nicht, Cyan-Atropin in krystallinischer Form darzustellen.

Leitet man in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin aus Cyan-Quecksilber entwickeltes Cyangas, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth, es zeigen sich aber keine Krystalle; selbst nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols erhält man

nur eine syrupdicke rothe Flüssigkeit, die im Wasser unlöslich ist.

Eine wässerige Lösung von Bebeerin, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, wird durch eine wässerige Lösung von Sublimat weiss gefällt. Dieser Niederschlag scheint sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen, indem sich der grösste Theil als grüne harzartige Masse ausscheidet, die an das Gefäss fest anklebt.

Ueber das Opianin und seine Verbindungen.

Es kommt dieses Alkaloid im ägyptischen Opium vor. Die Sorte Opium ist trocken und enthält, wie schon Berthemot erwähnt, weniger Morphin als die übrigen im Handel vorkommenden Opium-Arten. Berthemot giebt an, dass diese Sorte mehr mit Narkotin gemischt und viel schwieriger zu reinigen sei. Herr Medicinal-Rath Merk wies im ägyptischen Opium wenig Morphin aber viel Mekonsäure nach. Pereira bekam beim Ausziehen eines ägyptischen Opiums mit Wasser eine gelatinöse Lösung, die durch Coliren nicht klar erhalten werden konnte.

Hr. Apotheker Engler in Wien verarbeitete vor einigen Jahren eine grosse Quantität ägyptisches Opium auf Morphin in der Weise, dass er das Opium mit Wasser auszog und die erhaltene Lösung mit Ammoniak versetzte. Den erhaltenen Niederschlag süsste er mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknete ihn. Durch Lösen desselben in Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle erhielt er Morphinkrystalle, die aber untermischt waren mit einer Menge von Krystallen, die wie Narkotin aussahen. Beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol blieb das Morphin in der Lösung und heraus fielen die dem Narkotin ähnlichen Krystalle. Ich wies nun nach, dass das von Hrn. Kugler für Narkotin gehaltene Alkaloid eine neue Basis sei und benannte es wegen der äussern Aehnlichkeit mit Narkotin, das früher auch Opian genannt wurde, Opianin.

Es krystallisirt in langen farblosen, durchsichtigen diamantglänzenden Nadeln, die vollkommen ausgebildet sind und nach der Messung meines Freundes Schabus dem orthotypen Systeme angehören.

Beim Fällen aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak

stellt es ein weisses zartes Pulver dar. Es ist geruchlos, hat in alkoholischer Lösung einen starken anhaltend bitteren Geschmack und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur so wie bei der Temperatur des Wasserbades unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, nur in einer sehr grossen Menge kochenden Weingeistes löst es sich auf; beim Erkalten krystallisirt es wieder vollständig heraus. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und wird, so wie auch seine gelösten Salze, durch fixe und flüchtige Alkalien in Form von weissen Flocken gefällt. Das Opianin geht mit Platinchlorid und Sublimat krystallinische Doppelverbindungen ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst. Die Lösung in einer Schwefelsäure, der man Salpetersäure zusetzte, ist blutroth, wird aber nach einiger Zeit lichtgelb.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Opianins ergab Folgendes;

1. 0,612 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 1,4135 Grm. Kohlensäure und 0,3138 Grm. Wasser.

2. 0,6757 Grm. des Alkaloides gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas mit gleichzeitiger Anwendung der Luftpumpe 24 Kubik-Centim. Stickgas. Die Temperatur des Sperrwassers war 14,8° C. der Barometerstand 750,5 Millim., die Temperatur des Quecksilbers 1,300° C.

3. 0,9197 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ohne Luftpumpe 35 Kubik-Centim. Stickgas, bei der Temperatur des Sperrwassers 11,5° C., bei dem Barometerstande von 740,5 Millim., bei der Temperatur des Quecksilbers von 19,5° C.

Es sind demnach in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.			Berechnet.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	62,99	—	—	63,06	C_{66}	396
Wasserstoff	5,698	—	—	5,73	H_{36}	36
Stickstoff	—	4,12	4,411	4,45	N_2	28
Sauerstoff	—	—	—	27,76	O_{21}	168
				100,00		628

Hieraus ergiebt sich für das Opianin die Formel

$$C_{66}H_{36}N_2O_{21}.$$

In der vorläufigen Notiz über dieses neue Alkaloid gab ich für dasselbe die Formel $C_{66}H_{36}NO_{23}$ an; ich machte nämlich damals die Stickstoffbestimmung nach der Will-Varrentrap'schen Methode und erhielt bei 3 solchen Analysen Zahlenwerthe, die nahezu mit den berechneten 2,22 p. C. Stickstoff übereinstimmten. Die Uebereinstimmung war aber nicht in dem Grade, wie ich es wünschte, trotzdem dass ich zu jeder Analyse fast 1 Grm. Substanz verwendete, wesshalb ich noch zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas's Methode machte.

Opianin - Quecksilberchlorid.

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, in einem Gemische von 2 Vol. Alkohol und einem Volumtheil concentrirter Salzsäure und setzt zu dieser Lösung in kleinen Portionen Wasser, so entsteht bei jedem Zusatz von Wasser eine Trübung, die aber beim Umrühren wieder verschwindet. Durch vorsichtiges Zutröpfeln von Wasser gelangt man endlich dahin, dass eine Trübung entsteht, die durch Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden kann, die aber sogleich weicht, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Nach beiläufig 24 Stunden entstehen in der klaren Flüssigkeit Gruppen von concentrisch vereinigten Krystallnadeln, die sich von nun an immer vermehren. Da sie im Wasser und Alkohol schwer löslich sind, so können sie zur Genüge damit ausgewaschen werden.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab Folgendes:

I. 0,8775 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,1077 Grm. Quecksilber, 0,364 Grm. Wasser und 1,583 Grm. Kohlensäure.

II. 0,8749 Grm. Substanz gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit reinem Aetzkalk 0,3305 Grm. bei 100° C. getrocknetes Chlorsilber.

Diese Werthe entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden.		Berechnet.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	49,14	—	49,500	396	C_{66}
Wasserstoff	4,608	—	4,625	37	H_{37}
Stickstoff	—	—	3,500	28	N_2
Sauerstoff	—	—	21,000	168	O_{21}
Quecksilber	12,28	—	12,500	100	Hg_1
Chlor	—	9,319	8,875	71	Cl_2
			100,000	800	

Hieraus ergiebt sich für diese Verbindung die Formel:

$$C_{66}H_{36}N_2O_{21} + HCl + HgCl.$$

Das salzsaure Opianin geht ferner eine Doppelverbindung mit Platinchlorid ein, die sich bei Ueberschuss von Platinchlorid zersetzt und Producte liefert, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Wirkung des Opianins.

Das Opianin ist ein Narkoticum, das, wie mich Versuche bis jetzt lehrten, dem Morphin der Wirkung nach gleich zu stehen scheint. Zu den vergleichenden Versuchen zwischen den Wirkungen beider Körper dienten zwei gleich grosse, ein halbes Jahr alte Haus-Katzen, der einen gab ich 0,145 Grm. reinen Morphins, der andern die gleiche Menge Opianin ein, worauf bei beiden dieselbe Wirkung eintrat. Nach 8 Minuten war die Pupille bei beiden so erweitert, dass von der Iris fast nichts zu sehen war, die Pupille glänzte lebhaft, war grasgrün, die Augen waren starr. Anfangs gingen sie mit eingezogenem Schweife und aus dem Munde heraushängendem Schaume, ohne sich ein bestimmtes Ziel zu nehmen, herum, später wurden ihre Schritte unsicher, sie fingen an zu zittern, erbrachen sich, schleppten ihre hinteren Füsse nach, fingen an kläglich zu schreien und legten sich auf den stark aufgeblähten Bauch, meistens auf die linke Seite. Sie hörten nicht auf ihren Namen, dem sie sonst sogleich folgten, waren gegen vorgehaltenes Aetzammoniak unempfindlich und theilten nicht die Freude der andern um sie herumspringenden jungen Katzen. Nach einer Stunde hatte sich die Katze, der ich Morphin eingab, etwas erholt und lief, als ich ihren sehr ausgedehnten Bauch befühlen wollte, schnell davon. Nach Verlauf eines Tages, während welchem sie keine Nahrung zu sich genommen hatten, waren beide wieder hergestellt. Am

Menschen hatte ich noch nicht Gelegenheit, das Opianin zu versuchen. Bestätigt es sich, dass jedes unter dem Namen ägyptisches Opium im Handel vorkommende Opium Opianin enthält, und hat sich das Opianin auch für den Menschen als ein Narkoticum erwiesen, so erscheint der Glaube unbegründet, dass nasses sogenanntes smyrnaisches Opium wirksamer sei als das trockene ägyptische.

Ueber die Elementar-Analyse der Quecksilber-Verbindungen der Alkaloide und die Methode der Quecksilber-Bestimmung.

Es sind bis jetzt nur wenige Verbindungen organischer Substanzen mit Quecksilberchlorid untersucht worden, man darf sich daher auch nicht wundern, dass nur 2 Methoden bekannt sind, um bei einer und derselben Analyse den Gehalt der Substanz an Quecksilber, Kohlenstoff und Wasserstoff zu erfahren. Nicholson*) macht an dem vorderen Ende seiner Verbrennungsröhre durch Ausziehen derselben vor der Glasbläserlampe zwei, einen Zoll von einander entfernte Einschnürungen. In den Raum zwischen diesen zwei eingeschnürten Stellen der Röhre destillirt während der Verbrennung das Quecksilber aber auch etwas Wasser über. Am Ende der Verbrennung sprengt er die Röhre an der hinteren Einschnürung ab, und trennt nun das Wasser vom Quecksilber auf die Weise, dass er das Chlorcalciumrohr mit einem Aspirator verbindet, und einen durch Chlorcalciumröhren getrockneten Luftstrom über das auf 100° C. erwärmte Quecksilber leitet, bis das Chlorcalciumrohr keine Gewichtsvermehrung mehr zeigt. Bunsen**) bediente sich einer Methode, die weniger umständlich ist. Ich habe diese Methode bei mehr als 50 Analysen angewendet und glaube nicht im Unrechte zu sein, wenn ich hiemit meine dabei gemachten Erfahrungen bekannt mache.

Man braucht zu einer solchen Analyse:

1. Die trockene Substanz. Ihre Menge betrage für eine Analyse zwischen 0,6 — 1,2 Grammen. Je mehr man von der Substanz nimmt, desto genauer wird die Analyse.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII.

2. Das trockene Röhrchen zum Abwägen der Substanz.

3. Eine 26 Zoll lange, an einem Ende in eine gewöhnliche Spitze ausgezogene getrocknete Verbrennungsröhre von mittlerer Weite. Es ist nicht vortheilhaft, aus einer langen Röhre durch Ausziehen in der Mitte zwei Verbrennungsröhren zu machen, in welchem Falle die Enden dieser Röhre zum Einpassen des Korkes bestimmt werden; denn diese Endstücke sind meist sehr spröde und bekommen beim Auflegen glühender Kohlen leicht Sprünge, wodurch die Analyse verdorben wird. Es ist daher gerathener, eine lange Verbrennungsröhre an einem solchen Endstücke in eine Spitze auszuziehen, hiebei springt es, so weit es schlecht gekühlt ist, ab. Von dieser Spitze 26 Zoll entfernt wird die Röhre horizontal abgesprengt, und der Rand dieses Endes der Verbrennungsröhre durch Ablaufenlassen von der Lampe glatt gemacht.

4. Ein mit Kalilauge gefüllter Liebig'scher Kugelapparat.

5. Ein Rohr von der Form der Chlorcalciumröhren, das mit Stückchen von Kalikalk gefüllt ist und dem Kugelapparat angefügt wird. Dieses Kalikalkrohr nahm bei 40 Analysen im Durchschnitt um 0,004 Grm. zu.

6. Ein gewöhnliches mit festem Aetzkalk gefülltes Rohr, das an das Kalikalkrohr angebunden wird, um letzteres vor der Kohlensäure und dem Wasser der Luft zu schützen.

7. Eine gewöhnliche Chlorcalciumröhre.

8. Cylinder aus Kupferdraht. Man macht aus feinem Kupferdraht durch Zusammendrehen desselben der Weite der Verbrennungsröhre entsprechend dicke zwei Zoll lange Cylinder, erhitzt sie über der Berzeliuslampe bis sie schwarz werden, und reducirt sie nun in einem Strome trockenen Wasserstoffgases. Sie haben den Vorzug vor den Kupferspähnen, dass sie leichter in die Röhre zu bringen sind.

9. Verbrennungsofen. Er sei 30 Zoll lang, von dünnem Eisenbleche gefertigt und an einem Ende ausser den unteren Zuglöchern auch noch mit einigen Spalten an den Seitenwänden versehen.

10. Chromsaures Bleioxyd und die übrigen zu jeder Elementar-Analyse nothwendigen Erfordernisse.

Ausführung der Analyse.

a) Man bestimmt das Gewicht des Kaliapparates, des Kalikalkrohres, der Chlorcalciumröhre und des Röhrchens mit der Substanz, stellt letzteres wieder in den Dampfapparat und wägt nun nochmals alle Apparate, so wie die im Schwefelsäurebade abgekühlte Substanz und zwar, um sicher und schnell die Wägung machen zu können, in der Weise, dass man zuerst die schon bekannten Gewichte auf die eine Wagschale und dann erst den Apparat auf die andere Wagschale legt.

b) Die Verbrennungsröhre wird mit dem Gemenge aus Substanz und chromsaurem Bleioxyde, dem nachgespülten und reinen chromsauren Bleioxyde bis etwas über $^2/_3$ angefüllt, darauf zwei oder drei im Wasserbade getrocknete Cylinder aus Kupferdraht gegeben, so dass nur noch $2^1/_2$ Zoll der Röhre leer bleiben.

c) Nach dem Freimachen der Spitze und Klopfen des Canales wischt man die leer gelassenen $2^1/_2$ Zoll der Röhre mittelst um einen Glasstab gewundenen Filtrirpapieres sehr gut aus, wobei die kleinen Kupfersplitter meist schwer zu entfernen sind, und legt das mit dem Chlorcalciumrohre verschlossene Verbrennungsrohr in den Verbrennungsofen.

Das in die Verbrennungsröhre sehende Ende des Chlorcalciumrohres darf nicht über das Niveau des Korkes vorstehen, weil sonst das dahin destillirte Quecksilber beim Abnehmen des Korkes am Ende der Verbrennung abgestreift und dadurch ein Verlust an Quecksilber herbeigeführt wird.

An das Chlorcalciumrohr werden nun der Reihe nach der Kugelapparat, das Kalikalkrohr und das Kalirohr angefügt, und zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat ein Schirm aus Pappe, am besten das Futteral des Kaliapparates, gegeben, theils um die zu starke Erwärmung der Kalilauge, theils um das Sinken des Chlorcalciumrohres zu verhüten. Der aus dem Verbrennungsofen hervorstehende Theil der Verbrennungsröhre dient als Sammelplatz für die Quecksilberkügelchen und ist etwas über zwei Zoll lang.

d) Hat man sich auf bekannte Weise vom Schliessen des Apparates überzeugt und dem Kaliapparat die schiefe Stellung gegeben, so geht man an das Erhitzen der Röhre. Hierbei

schreitet man schnell vorwärts, bis man zur Substanz kommt und belegt vorzüglch stark den Theil der Röhre, der von den Kupfercylindern eingenommen wird, mit glühenden Kohlen. Bei der Substanz angelangt, so leitet man die Verbrennung fortan in der Weise, wie diess bei einer gewöhnlichen organischen Analyse zu geschehen pflegt. Ist man bis etwa zur Hälfte des Gemenges aus Substanz und chromsaurem Bleioxyd geschritten, so stellt man einen Zoll von der Spitze der Verbrennungsröhre entfernt einen zweiten Schirm auf und erhitzt die Spitze sammt dem äussersten Ende der Verbrennungsröhre, um das Rückwärtsdestilliren des Quecksilbers zu verhüten und das etwa schon in das Schwänzchen abgesetzte Quecksilber zu vertreiben. Ist diess geschehen, so geht man in der Verbrennung weiter, und erhält den, das Kupfer enthaltenden Theil der Röhre gehörig heiss, um Aussetzen von Wasser an die unmittelbar hinter dem Kork befindliche Stelle zu verhindern. Das Quecksilber setzt sich bei gehörig langsam geleiteter Operation sehr regelmässig und zwar $^2/_3$ Zoll vom Schutzbleche entfernt in mehreren Kreisen grösserer Kügelchen ab, nach diesen kommen Kreise kleinerer Kügelchen, die kleinsten Quecksilberkügelchen liegen $^1/_3$ Zoll vom Korke entfernt. Dieser Drittel-Zoll der Röhre zwischen dem Korke und dem Kreise kleinster Quecksilberkügelchen ist es, an dem sich das Wasser anlegt. Diess ist nicht zu verhindern, wenn man ein zu langes Stück der Verbrennungsröhre aus dem Verbrennungsofen hervorstehen lässt.

Nach dem Abbrechen der Spitze, Durchsaugen von Luft und Abnehmen der Apparate wird die Verbrennungsröhre, ohne sie zu erschüttern, aus dem Verbrennungsofen ziemlich weit hervorgezogen und auf eine Unterlage aus Holz gelegt, die mit einem Bogen Glanzpapier bedeckt ist. Gelingt es nicht, die Röhre aus dem Ofen herauszuziehen, weil sie an die für sie zum Aufliegen bestimmten Stützen angeschmolzen ist, so sprengt man sie an der nächsten angeschmolzenen Stelle durch Auftröpfeln von Wasser ab, und legt nun dieses Stück derselben auf die oben besagte Unterlage. Man fixirt nun mit einer Hand den Theil der Röhre, der früher vom Korke eingenommen wurde, macht $^3/_4$ Zoll von dem letzten Kreise grösster Quecksilberkügelchen entfernt einen tiefen Feilstrich und sprengt mit der Sprengkohle die Röhre ab. Das, das Quecksilber enthaltende Röhren-

stück trägt man in horizontaler Lage vorsichtig zum Wagtisch, legt es auf ein Quartblatt Glanzpapier, reinigt es aussen zuerst mit nassem, dann mit trockenem Filtrirpapier und wägt es nach einer Viertelstunde. Nach dieser Wägung entfernt man sehr sorgfältig aus der Röhre das Quecksilber, mit der Vorsicht, nichts von dem scharfen Rande der Röhre abzubrechen und bestimmt nun das Gewicht der leeren Röhre. Die Differenz beider Gewichte ist die Gewichtsmenge des Quecksilbers, welche die Substanz bei der Verbrennung lieferte.

Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres giebt in den meisten Fällen nicht die richtige Menge von Wasser an, weil immer eine kleine Menge Quecksilber in die enge Röhre des Chlorcalciumrohres hinüberdestillirt. Diese Quantität Quecksilber beträgt zwischen 0,002 und 0,008 Grm.; weil aber das Quecksilber das Aequivalent 100 hat, so berechnet sich jedes Milligramm Quecksilber auf 0,008 Grm.; also beinahe auf ein Procent. Desswegen darf man es nicht unterlassen, das Chlorcalciumrohr, nachdem man es verstopft, 12 Stunden an einem sichern Ort liegen liess, wieder zu wägen, darauf das Quecksilber mittelst kleiner Papiercylinder aus dem engen Raume desselben zu entfernen und nun abermals das Gewicht desselben zu bestimmen. Die so erhaltene Quecksilbermenge wird zu der früher erhaltenen addirt, die Gewichtsmenge des Wassers aber um diese Grösse vermindert.

XX.

Ueber die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur.

Von

Dr. ***Aug. Völcker.***

(Chem. Gaz. 227, April 1852 p. 121).

Der gebrannte Thon ist schon oft als eines der besten Mittel zur Verbesserung des schweren Thonbodens anempfohlen worden, und hat die glücklichsten Erfolge geliefert.

Das Misslingen der Anwendung des gebrannten Thones ist ohne Zweifel der Sorglosigkeit und dem Ungeschick zuzuschreiben; denn es ist wohl bekannt, dass beim Ueberbrennen des Thons anstatt einer zerreiblichen Masse grosse, harte, Backsteinen ähnliche Klumpen erhalten werden, welche beim Aussetzen an die Luft nicht zu Pulver zerfallen. Bei zu hoher Temperatur gebrannter oder überbrannter Thon zeigt sich stets mehr oder weniger unwirksam. Es kann indessen nicht alles Misslingen dieser Ursache zugeschrieben werden; denn es ist eine bekannte Thatsache, dass einige Arten von Thon nicht dieselbe oder gar keine wohlthätige Wirkung nach dem Brennen äussern. Es ist demnach wichtig zu wissen, welches die Natur der wirksamen Thone ist, und wodurch die zum Brennen untauglichen Thone characterisirt sind. Diese Fragen können indessen nicht ohne viele Unkosten gelöst werden, so lange wir die wahre Ursache der Wirksamkeit des gebrannten Thons noch nicht kennen. Die Auffindung dieser Ursache würde wahrscheinlich zu weiteren Verbesserungen in der Anwendung des gebrannten Thons führen, und diese leichter, billiger und gewisser machen.

Um zur Lösung des Problems etwas beizutragen, habe ich einige Versuche angestellt, welche mir interessante analytische Resultate geliefert haben. Diese werden einiges Licht über den gebrannten Thon verbreiten und zu einer ausgedehnteren Anwendung des Thonbrennens führen.

1. Welche Veränderungen erleidet der Thon durch das Brennen?

Wenn schwerer Thon bei geeigneter Temperatur gebrannt wird, so wird seine physikalische Beschaffenheit wesentlich verändert, während gleichzeitig die Hitze einige chemische Veränderungen in den Bestandtheilen des Thones hervorbringt, welche mir höchst wichtig zu sein scheinen.

I. Die mechanischen Wirkungen der Hitze auf Thon.

Diese sind einfach und leicht einzusehen. Schwerer steifer Thonboden ist für das Wasser undurchdringlich, sehr zähe und schlüpfrig, und deswegen oft kalt und kostspielig zu bearbeiten. Wenn der Thon gut gebrannt ist, so dass er weder geschmolzen noch in eine harte steinige Masse verwandelt ist, ist er härter,

poröser geworden und zerfällt unter der Einwirkung der Witterung zu Pulver, ohne dass er zähe oder plastisch wird. Der gebrannte Thon macht den schweren Boden leichter zugänglich und zerreiblich; er vermindert folglich die Mühen bei der Bearbeitung des Bodens. Die mechanischen Wirkungen des gebrannten Thons, durch welchen die physikalische Beschaffenheit des Bodens so wesentlich verändert wird, sind demnach sehr wichtig und keinesweges bei der Untersuchung der Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thones zu gering zu schätzen. Die wohlthätigen Wirkungen des gebrannten Thones werden von Einigen ganz und gar seiner grossen Porosität oder vielmehr dem Ammoniak zugeschrieben, welches nach ihren Ansichten aus der Atmosphäre vom gebrannten Thon reichlicher absorbirt wird, als vom ungebrannten Thon. Zur Prüfung dieser Ansicht machte ich folgende Versuche mit

1) Thon, von Huntstile bei Bridgewater, in seinem natürlichen Zustande,

2) Thon, von demselben Ort, mässig gebrannt.

Beide Mengen wurden in Bechergläsern mit Wasser befeuchtet der Atmosphäre zwei Monate und zwölf Tage ausgesetzt, ohne das verdampfte Wasser zu erneuern. Nach dieser Zeit wurde die Menge des in jeder Probe enthaltenen Ammoniaks auf die gewöhnliche Weise mit Natronkalk bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

1. Thon von Huntstile, in seinem natürlichen Zustande; 239,15 Grm. lieferten bei der Verbrennung 4,94 Grm. Platinchlorid-Chlorammonium; oder lufttrockner Thon enthielt 0,240 p. C. Ammoniak (NH_4O).

2. Thon von Huntstile, mässig gebrannt; 210,15 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,36 Platinsalmiak, oder lufttrockner Thon enthielt 0,019 Ammoniak (NH_4O).

Der ungebrannte Thon lieferte daher mehr Ammoniak als der mässig gebrannte. Hieraus geht indessen nicht hervor, dass der ungebrannte Thon grössere Absorptionsfähigkeit für das Ammoniak der Atmosphäre besitzt; denn das bei der Analyse erhaltene Ammoniak ist zum Theil das Resultat der Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, welche in dem Thon enthalten sind, und die beim Brennen zerstört werden,

Obige Analysen zeigen also, dass ungebrannter Thon das Ammoniak oder die Elemente, welche dasselbe bilden, in grösserer Menge enthält, als gebrannter Thon. Die Menge des durch den gebrannten Thon absorbirten Ammoniaks ist übrigens so gering, dass ihr die befruchtende Einwirkung, welche der gebrannte Thon auf den Boden ausübt, nicht zugeschrieben werden kann. Ich lege demnach auch keinen grossen Werth auf die Ammoniaktheorie. Sprengel schreibt den wohlthätigen Einfluss des gebrannten Thones dem Ammoniak zu, von welchem er glaubt, dass es unter Vermittlung des Eisenoxyduls, durch Zersetzung des Wassers und durch den Stickstoff der Atmosphäre gebildet werde. Er glaubt, dass der gebrannte Thon seine Wirkung verliert, sobald das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist, weil dann die weitere Zersetzung des Wassers und die Bildung des Ammoniaks wegfällt. Ich habe gebrannten Thon untersucht, welcher kein Eisenoxydul enthielt und welcher nichtsdestoweniger als ein kräftiger Dünger befunden wurde. Dieses Factum allein widerspricht Sprengel's Theorie; um aber zu erfahren, ob in Thon, welcher viel Eisenoxydul enthält, mehr Ammoniak gebildet wird, als von demselben Thon aus der Atmosphäre absorbirt wird, machte ich folgende Versuche.

Thon von Huntstile wurde in einem verschlossenen Tiegel mässig gebrannt, nachdem er vorher mit einem Procent Kohlenpulver, zur Reduction des Eisenoxyds in Eisenoxydul, gemischt worden war.

a) Die eine Hälfte dieses Thones wurde zwei Monate und vierzehn Tage einer trocknen Atmosphäre im trocknen Zustande ausgesetzt.

182,81 Grm. gaben 0,28 Grm. Platinsalmiak oder 0,17 p. C. Ammoniak.

b) Die andere Hälfte wurde durch und durch mit Wasser befeuchtet und eben so lange der Atmosphäre ausgesetzt.

212,11 Grm. gaben 0,33 Grm. Platinsalmiak oder 0,18 p. C. Ammoniak.

Diese Ammoniakmengen sind beinahe identisch. Ammoniak wird folglich nicht, wie Sprengel vermuthet, durch Zersetzung des Wassers und unter dem Einfluss des Eisenoxyduls und der Atmosphäre in grösserer Menge erzeugt, als es von trockenem Thon aus der Atmosphäre aufgenommen wird.

Wir finden demnach unter keinerlei Umständen in dem gebrannten Thon eine so reichliche Menge Ammoniak, um die Ansicht zu rechtfertigen, dass in diesem die Hauptursache der Wirksamkeit des gebrannten Thones liege; auch ist diese nicht allein in den mechanischen Veränderungen zu suchen, welche der Thon durch das Brennen erleidet. Grossentheils wird die Wirksamkeit des gebrannten Thones durch die chemischen Veränderungen bedingt, welche seine Bestandtheile beim Brennen erleiden.

Ich betrachte daher

II. Die chemischen Wirkungen der Hitze auf den Thon.

Auch Johnston drückt die Ansicht aus, dass die durch das Brennen herbeigeführten mechanischen Veränderungen des Thones unzureichend sind, die Wirkungen des gebrannten Thons zu erklären, und er beweist durch Versuche, dass der Thon durch das Brennen solche chemische Veränderungen erleidet, welche seine Bestandtheile löslicher machen.

Meine eigenen Versuche bestätigen Johnston's Beobachtungen hinsichtlich der grösseren Löslichkeit des gebrannten Thons und der Verminderung dieser Löslichkeit beim Ueberbrennen des Thons. Ferner fand ich, dass sich im gut gebrannten Thon eine reichliche Menge Kali im löslichen Zustande befindet, welche vor dem Brennen im unlöslichen Zustande war. Der untersuchte Thon war aus der neuen rothen Sandsteinformation aus der Nähe von Bridgewater.

Die Natur der chemischen Veränderungen des Thons beim Brennen wurde durch vier Analysen untersucht:

Nr. I. Thon in seinem natürlichen Zustande.

Nr. II. Ein Theil desselben Thons wurde in einem verschlossenen Platintiegel eine halbe Stunde lang einer Dunkelroth glühhitze ausgesetzt. Der Thon hatte nach dem Brennen eine dunkelgraue Farbe.

Nr. III. Ein anderer Theil desselben Thons wurde eine halbe Stunde hindurch in einem offenen Tiegel der Rothglühhitze ausgesetzt. Um die organische Substanz vollständig zu verbrennen und alles Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, wurde der Inhalt des Tiegels fleissig mit einem Platindraht umgerührt. Der Thon war nach dem Glühen heller als der natürliche Thon.

Nr. IV. Ein vierter Theil desselben Thons wurde drei Stunden lang in einem offenen Tiegel bei starker Rothglühhitze erhalten.

Da mit Kohlensäure gesättigtes Wasser die löslichen Bestandtheile des Thons langsamer auszieht als verdünnte Säure, so zog ich verdünnte Chlorwasserstoffsäure vor. Zu diesem Zwecke wurden die Mengen von Nr. I, II, III und IV eine halbe Stunde mit vier Unzen verdünnter Säure gekocht, welche ein Zehntel Chlorwasserstoffsäure enthielt. Der unlösliche Rückstand wurde vollkommen ausgewaschen.

In dem löslichen Theile von I, II, III und IV wurden folgende Substanzen quantitativ bestimmt: Lösliche Kieselsäure, Eisenoxyd und Thonerde, kohlensaurer Kalk, Kali, Natron und Phosphorsäure. In Nr. IV wurde die Phosphorsäure nicht bestimmt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der verschiedenen Analysen:

Thon von Hunstile bei Bridgewater.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.
Wasser bei 100° ausgetrieben	5,539			
Organische Stoffe und chemisch gebundenes Wasser	3,621	9,160	9,200	9,300
Unlösliche Substanz (in verdünnter Chlorwasserstoffsäure)	84,100	80,260	81,845	85,30
Lösliche Substanz, bestehend aus löslicher Kieselsäure	1,450	1,380	1,580	1,150
Eisenoxyd und Thonerde	3,070	8,245	6,092	2,970
Kohlensaurer Kalk	0,740	0,420	0,550	0,188
Kali	0,269	0,941	0,512	0,544
Natron	0,220	0,336	0,314	0,104
Phosphorsäure	0,380	0,165	0,128	nicht bestimmt
Chlor, Schwefelsäure, Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
	99,389	100,907	100,221	99,565
Durch die Verbrennung mit Natronkalk erzeugtes Ammoniak (NH_4O)	0,240	0,019 0,017 0,018	—	0,008

Diese anatytischen Resultate führen zu folgenden Schlüssen:

1. Dass gebrannter Thon viel löslicher ist als der natürliche.

2. Dass die mehr oder minder grosse Löslichkeit des gebrannten Thons, von der Temperatur des Glühens abhängig ist. Wir sehen, dass 100 Theile Thon, in ihrem natürlichen

Zustande, nur 6,74 Gr. lösliche unorganische Substanz liefern, und 84,100 unlöslich hinterlassen, während derselbe Thon, bei einer Temperatur und unter Umständen gebrannt, unter welchen die organische Substanz nicht völlig zerstört wird, 80,260 unlösliche Substanz hinterlässt. Eine Temperaturerhöhung, welche zur vollständigen Verbrennung der im Thon enthaltenen organischen Substanz hinreicht, vermindert die Löslichkeit ohngefähr um $1^1/_2$ p. C.; eine noch höhere Temperatur vermindert die Löslichkeit so sehr, dass dieser überbrannte Thon noch weniger löslich wird als der natürliche:

	Lösliche unorg. Substanzen.	Unlösliche unorg. Substanzen.
Thon Nr. I (ungebrannter)	6,740	84,100
Thon Nr. II (schwachgebrannter)	10,580	80,260
Thon Nr. III (stärker als II gebrannter)	8,955	81,845
Thon Nr. IV (überbrannter)	5,891	85,309

3. Die Alkalien, besonders Kali, werden durchs Brennen bedeutend löslicher. Auch hier hängt die Menge des löslichen Kalis von der Temperatur ab, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Lösliches Kali.
Thon Nr. I	0,269
Thon Nr. II	0,941
Thon Nr. III	0,512
Thon Nr. IV	0,544

Auch die Menge des löslichen Natrons ist verschieden je nach der Temperatur des Brennens.

	Lösliches Natron
Thon Nr. I	0,220
Thon Nr. II	0,336
Thon Nr. III	0,314
Thon Nr. IV	0,104

4. Die löslichen Mengen des Kalkes variiren zufolge unserer Resultate beträchtlich:

	Löslicher Kalk als Carbonat berechnet.
Thon Nr. I	0,740
Thon Nr. II	0,420
Thon Nr. III	0,550
Thon Nr. IV	0,188

Zur Vergleichung mit Nr. I, in welcher der Kalk als Carbonat enthalten ist, habe ich in den drei letzten Nummern ebenfalls den Kalk als Carbonat berechnet. Indessen ist in diesen, da sie sich in Säure ohne Aufbrausen lösen, der Kalk entweder als Aetzkalk oder als Silikat enthalten.

Der Ueberschuss in den Analysen Nr. II, III und IV rührt theils von den Fehlern der Analyse, theils von der Zersetzung des Eisenoxydulsilikats durch Brennen her. Das löslich gewordene Eisenoxydul ist in der Analyse als Oxyd enthalten und berechnet worden. Daher finden wir in Nr. II den grössten Ueberschuss, in welchem das meiste Eisen durchs Brennen löslich geworden war.

Die folgenden Betrachtungen, welche die Art und Weise erklären, wie das Kali des Thones löslich gemacht wird, führen mich zu der Ansicht, dass der Kalk in Nr. II, III und IV als Silikat vorhanden sei. Die gewöhnliche Methode der Bestimmung des Kali oder Natrons in unlöslichen Silikaten besteht darin, die feingepulverte Substanz mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt zu schmelzen. Durch diesen Process wird das Kali oder Natron auf folgende Weise löslich: Der Baryt verbindet sich mit der Kieselsäure, welche ursprünglich mit dem Kali oder Natron vereinigt ist; kieselsaurer Baryt wird gebildet und Kali und Natron vereinigen sich mit der Kohlensäure des kohlensauren Baryts und werden löslich.

Der Kalk, welcher in seinen chemischen Beziehungen dem Baryt sehr nahe steht, wirkt auf die unlöslichen Silikate des Kali und Natron genau eben so. Ist in dem Thon kohlensaurer Kalk enthalten, so werden die unlöslichen Silikate von Kali und Natron, welche im Thon häufig in Form von Stücken von Feldspath oder Glimmer vorkommen, zersetzt, und es bilden sich durch doppelte Zersetzung Kalksilikat und kohlensaures Alkali. Die Kieselsäure tritt mit dem Kalk in verschiedenen Verhältnissen in Verbindung, einige dieser Silikate sind in verdünnten Säuren löslich, die meisten aber unlöslich. Statt des kohlensauren Kalks und des unlöslichen Kalisilikats finden wir im gebrannten Thon eine grössere Menge von löslichem Kali und Kalksilikat, welches zum Theil in verdünnten Säuren unlöslich ist. Die Verminderung der Menge des Kalkes und die grössere Menge Kali im löslichen Theile des gebrannten Thons

lassen sich auf diese Weise leicht erklären. Wie bereits die analytischen Resultate und die praktischen Beobachtungen darlegen, so hängt dieses Verhältniss sehr von der Temperatur ab.

2. Wie wirkt der gebrannte Thon auf die Verbesserung des Bodens ein, oder, mit andern Worten, welches sind die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons?

Die Beantwortung dieser Frage wird leichter sein, wenn wir den Ursprung und die Zusammensetzung des Thons betrachtet und diejenigen Bestandtheile bezeichnet haben, von denen seine befruchtenden Eigenschaften hauptsächlich abhängen.

Der Thon entsteht im Allgemeinen durch die Zersetzung granitischer und feldspathhaltiger Gesteine. Der Feldspath wird allmählich durch die vereinigte Einwirkung der Atmosphäre und des Wassers zersetzt, wodurch er gänzlich zu einem Pulver zerfällt. Das lösliche kieselsaure Kali wird durch den Regen aufgelöst, aber durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Kali und Kieselsäure zersetzt, welche im gallertartigen Zustande mit der unlöslichen kieselsauren Thonerde, dem Hauptbestandtheil des Thons, zurückbleibt.

Die Analysen von verschiedenen Thonarten bieten manche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung dar, und zeigen, dass der Thon niemals reine kieselsaure Thonerde sondern eine Mischung von kieselsaurer Thonerde mit mehr oder weniger Sand, mit unzersetzten Stücken von Feldspath, Glimmer, Granit und andern Mineralien mit kohlensaurem Kalk, Magnesia, freier oder unverbundener Thonerde, Eisenoxyd, löslichem Kalisilikat, Spuren von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor sind. Kalk kommt in manchen Thonen in so reichlicher Menge vor, dass daraus keine Ziegel gebrannt werden können. Ein solcher Thon ist z. B. der von Bradfort bei Cirencester, in welchem ich nicht weniger denn 19,92 p. C. kohlensauren Kalk gefunden habe. In andern fand ich wenig Kalk aber beträchtliche Mengen von freier Thonerde und Eisenoxyd. Zu dieser Art von Thon gehört der folgende, dessen Analyse ich wegen seiner complicirten Zusammensetzung mittheile:

Analyse des Thons vom Gute Huntstile, bei Bridgewater.

Wasser und etwas organische Stoffe	3,38
Unlösliche kieselhaltige Substanz (feiner Thon)	54,89
Fein zertheilte Kieselsäure (löslich in verdünnter Kalilauge)	17,94
Eisenoxyd	8,82
Thonerde	6,67
Kalk	1,44
Magnesia	0,92
Phosphorsäure	0,51
Kali	1,48
Natron	1,08
Spuren von Schwefelsäure und Chlor, Kohlensäure und Verlust	2,87
	10,000

Von den fremden Beimischungen, die jeder Thon enthält, und von dem Zustande der Zertheilung des Sandes und anderer Bestandtheile hängen die Plasticität, Zähigkeit und Porosität und andere physikalische Eigenschaften ab. Dennoch sollte bei einer Untersuchung eines Thones nicht allein die chemische Zusammensetzung, sondern auch sein mechanisches Verhalten untersucht werden. Diess habe ich mit einem plastischen Thone aus der Nähe von Newbury gethan. Durch sorgfältiges Waschen mit Wasser und Sammeln der Niederschläge, welche sich aus der Flüssigkeit in verschiedenen Zwischenräumen absetzen, kann man recht gut den Zustand der Zertheilung des Thones ermitteln.

Analyse des plastischen Thones von Coldash bei Newbury, Berkshire.

I. Mechanische Untersuchung.

100 Theile dieses Thons enthalten:

Feinen Quarzsand nach fünf Minuten abgesetzt	54,64
Thon, mit ein Wenig sehr feinem Sand, nach zehn Minuten abgesetzt	10,52
Feiner Thon, nach funfzehn Minuten abgesetzt	2,57
Feinster Thon, nach einer viertel Stunde im Wasser suspendirt bleibend	32,27
	100,00

II. Chemische Untersuchung.

a. Allgemeine Analyse.

Wasser und etwas organische Substanz	8,698
Sand	54,640
Reiner Thon	25,462
Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und andere in Säuren lösliche Stoffe	11,200
	100,000

b. Specielle Analyse.

Wasser und organische Substanz		8,698
Kieselsäure		73,736
Lösliches Eisenoxyd und Thonerde	5,031	12,138
Unlösliches	7,107	
Kalk		2,980
Magnesia		0,047
Kali		2,077
Natron		0,525
Chlor		Spur
		100,201

Nicht nur der mechanische Zustand der Vertheilung und das relative Verhältniss der fremden Beimischungen, haben Einfluss auf die Eigenschaften des Thons, sondern auch der Zustand der Verbindung, in welchem die Bestandtheile desselben sich befinden, verändern wesentlich seine Eigenschaften. Bei den folgenden Analysen der drei Thonsorten von Dumbelton, Gloucestershire, wurde auf den Zustand der Verbindung der einzelnen Bestandtheile des Thons Rücksicht genommen.

Thon von Dumbelton.

	Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.
Wasser und organische Substanz	7,69	6,62	6,68
Oxyde des Eisens	8,24	7,33	8,63
Thonerde löslich in Säuren	8,04	10,62	9,25
Thonerde im Zustande des Silikats	10,04	7,06	9,66
Kohlensaurer Kalk	1,12	0,70	0,19
Unlösliches Kalksilikat	0,44	0,54	0,24
In Säuren lösliche Magnesia	0,62	0,12	0,56
Magnesia, als unlösliches Silikat	0,34	0,30	0,34
Kali und Natron, löslich in Säuren	0,73	1,04	1,13
Kali und Natron, als unlösliches Silikat	0,94	2,70	1,82
Kieselsäure (löslich in Säuren)	0,09	0,06	0,08
Kieselsäure (unlöslich in Säuren)	61,71	62,82	61,42
	100,00	100,00	100,00

Nachdem ich kurz den Ursprung und die Zusammensetzung des Thons angegeben habe, werde ich zeigen, von welchen Bestandtheilen seine befruchtende Kraft abhängt.

Vom chemischen Gesichtspunkte aus die kieselsaure Thonerde (reiner Thon) betrachtet, hat sie selbst keinen directen Antheil bei der Ernährung der Pflanzen, da sie nicht in den Aschen der cultivirten Pflanzen gefunden wird. Wir müssen demnach die direct zur Ernährung beitragenden Bestandtheile des Thons unter den accessorischen oder fremden Beimengungen des Thones suchen. Von diesen tragen der Kalk, die Magnesia, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlor wesentlich

zum Wachsthum der Pflanzen bei; da aber diese Substanzen in den meisten Bodenarten gefunden werden, oder, wenn sie fehlen, mit geringen Kosten ergänzt werden können, so liegt der Hauptwerth eines Thons in der darin enthaltenen Menge der Phosphorsäure und des Kalis und Natrons. Kali besonders ist ein wesentliches Element in allen Pflanzenaschen und wirkt als ein sehr kräftiges Düngmittel. Die Hauptquelle des Kali im Boden ist der Thon, welcher in den meisten Boden einen Bestandtheil ausmacht. Der Thon entsteht aus dem Feldspath, er enthält häufig einige unzersetzte Stücke von Feldspath oder ähnlichen Mineralien. Das Kali wird unter dem Einflusse der Witterung aus ihnen abgeschieden und für die Pflanzen assimilirbar gemacht. Die grossen im Thon enthaltenen Mengen von Feldspath und ähnlich zusammengesetzten Mineralien liefern demnach den Pflanzen eine fast unerschöpfliche Quelle von Kali. Die Pflanzen assimiliren indessen nur das in den Thonen enthaltene lösliche Kali und nicht das Kali des Feldspathes. Da aber das lösliche Kali im Thonboden durch die Ernten früher oder später weggeführt wird, so wird der Boden allmählich unfruchtbarer. Die natürliche Fruchtbarkeit des erschöpften Bodens wird dann wiederum durch die Brache herbeigeführt, während welcher unzersetzte Feldspathstücke durch Einwirkung der Luft und des Wassers zerlegt werden, und ihr Kali und Natron abgeben. Das was die Brache in mehreren Monaten erzeugt, wird in so viel Tagen durch das Brennen des Thons erreicht, wobei ähnliche Veränderungen wie bei der Brache, Aufschliessung der Alkalien, hervorgebracht werden. Diesem so in Freiheit gesetzten *Kali* bin ich geneigt, die Hauptwirksamkeit des gebrannten Thons zuzuschreiben, ohne indessen die durchs Brennen hervorgebrachten mechanischen Veränderungen als unwichtig zu achten.

Die Thatsache, dass der Feldspath nach mässigem Glühen leichter zersetzt wird ist nicht neu und Prof. Fuchs in München hat deutlich gezeigt, dass diess auch mit andern Kalisilikate enthaltenden Mineralien der Fall ist.

Auch Lampadius hat durch Versuche nachgewiesen, dass mässig geglühter Gneiss, Granit, gewisse Porphyre und Trapparten, welche alle Kalisilikat enthalten eben so wie gebrannter Thon, das Gedeihen mancher Pflanzen auf merkwürdige Weise erhöhen.

Die Phosphorsäure, der andere werthvolle Bestandtheil des Thons, wird beim Brennen nicht löslich gemacht, sondern eher unlöslich. Die Wirkung des gebrannten Thones kann demnach nicht der Phosphorsäure zugeschrieben werden.

Ich gab bereits an, welche Rolle der Kalk bei der Befreiung des Kalis aus dem Thon zu spielen scheine. Wenn die Erklärung der Einwirkung des Kalkes auf Kalisilikat richtig ist, so können wir leicht begreifen, dass ein Zusatz von Kalk zum Thon, der ursprünglich arm an diesem Element ist, die Menge des löslichen Kalis und Natrons erhöhen wird. Ich würde demnach die Anwendung von gebranntem Kalk mit gebranntem Thon, oder eine Mischung von Thon mit Kalk vor dem Brennen anrathen, da auf beide Weise sehr guter Erfolg zu erwarten ist. Die Erklärung der Einwirkung des Kalkes auf Thon und meine übrigen Angaben werden durch eine Beobachtung von Professor Fuchs unterstützt. Dieser fand, dass, wenn mässig gebrannter gepulverter Feldspath mit gebranntem Kalk und Wasser einige Zeit gekocht oder nur digerirt wird, so reichliche Mengen von Kali aus dem Feldspath in Freiheit gesetzt werden, dass man dadurch fabrikmässig Kali darstellen könnte. Er hat gezeigt, dass sich unter diesen Verhältnissen unlösliches Kalksilikat und lösliches kohlensaures Kali bildet.

3. Wodurch unterscheidet sich der zum Brennen ganz untaugliche Thon von dem, welcher sich nach dem Brennen wirksamer zeigt?

Reiner Thon, wie Pfeifen- und Porcellanthon besteht fast ganz aus Kieselsäure und Thonerde, und da das Thonerdesilikat nicht selbst zur directen Ernährung der Pflanzen beiträgt, so wird er im natürlichen und im gebrannten Zustande unfruchtbar sein. Je mehr ein Thon Feldspath enthält, desto wirksamer wird er sich nach dem Brennen zeigen. In Betracht der Wirksamkeit des gebrannten Thons, erwähne ich, dass ich die ganze Menge der Alkalien, welche der Thon von Huntstile in irgend einer Form enthält, bestimmt habe. Die grössere Menge von Kali und Natron befindet sich in diesem Thon als unlösliches Silikat, und da ich nicht weniger denn 4,726 p. C. Kali und 0,88 p. C. Natron fand, so trage ich kein Bedenken zu behaupten, dass dieser Thon durchs Brennen wirksamer wird.

Mit dieser Ansicht stimmt auch die Erfahrung von Danger, des Besitzers des Gutes von Huntstile überein, dass durch Brennen des Thons das Land sehr verbessert wird. Danger sagt: „Ich fand, dass ein ganz unfruchtbarer Boden, nach dieser Behandlung gänzlich umgeändert wurde."

4. Kann durch die chemische Analyse bestimmt werden, ob das Brennen den Thon fruchtbarer machen wird oder nicht?

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass die Fruchtbarkeit des Thones meist vom Kaligehalte desselben abhängig ist. Da nun ein guter Analytiker genau die Menge Kali bestimmen kann, welche aus dem Thon ausgezogen wird, so besitzen wir die Mittel zu entscheiden, ob der Thon wirksamer wird oder nicht.

5. Worin liegen die Nachtheile des Ueberbrennens?

Durch Ueberbrennen werden die Bestandtheile des Thons weniger löslich gemacht als durch gelindes Brennen. Da sich dadurch auch ihre Porosität und folglich ihre Absorptionskraft vermindert, so werden sie auch nicht so viel Ammoniak als der mässig gebrannte Thon liefern.

Ueberbrannter Thon von Huntstile wurde mit Wasser befeuchtet zwei Monate und vierzehn Tage der Luft ausgesetzt. Die Menge des absorbirten Ammoniaks wurde durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. 219 Gr. lufttrockener Thon gaben 0,155 Gr. Platinchloridchlorammonium, oder 0,008 p. C. Ammoniak. Mässig gebrannter Thon absorbirt die doppelte Menge Ammoniak. Die Nachtheile des überbrannten Thons schreibe ich zu: 1) den durchs Brennen erlittenen mechanischen Veränderungen; 2) den chemischen Veränderungen, welche den Thon weniger löslich machen; 3) der verminderten Absorptionsfähigkeit für das Ammoniak der Luft.

6. Woher kommt es, dass der gebrannte Thon besonders auf die Wurzelgewächse vortheilhaft wirkt?

Alle Wurzelgewächse, wie Runkelrüben, Mohrrüben, Kartoffeln u. s. w. erfordern viel Kali zu ihrer Ernährung. Die Aschen dieser Pflanzen enthalten ohngefähr die Hälfte ihres Gewichtes

an Kali. Woodward's Beobachtung, dass der gebrannte Thon besonders vortheilhaft auf die Wurzelgewächse einwirke, lässt sich leicht aus dem bisher Gesagten erklären.

XXI.

Ueber die Bereitung der Oxalsäure.

(Chemic. Gaz. Nr. 226. March 15, 1852, p. 112.)

Anstatt des gewöhnlich zur Darstellung der Oxalsäure angewendeten Rohrzuckers oder Zuckersyrups kann man den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kartoffeln oder auf Stärke gebildeten Zucker verwenden. Zu diesem Zweck werden die gewaschenen Kartoffeln zerrieben und zwei- oder drei Mal mit erneuertem Wasser ausgewaschen. Der Brei wird absetzen gelassen und nachdem das Wasser abgegossen ist, in einen bleiernen oder in einen mit Blei ausgefütterten hölzernen Kessel eingetragen, in welchem er mit dem nöthigen Wasser angerührt durch Dampf zum Kochen erhitzt wird. Dieser Mischung werden ohngefähr 2 p. C. des Gewichts der angewandten Kartoffeln Schwefelsäure zugesetzt, so dass 8 — 10 p. C. Säure auf das in den Kartoffeln enthaltene Stärkemehl kommen. Das Ganze wird nun einige Stunden gekocht, bis sich der Brei der Kartoffeln in Zucker umgewandelt hat, was daran erkannt wird, dass eine herausgenommene Probe mit Jod kein Stärkemehl erkennen lässt. Die zuckerhaltige Flüssigkeit wird durch ein Haarsieb filtrirt und vorsichtig verdampft bis eine Gallone davon ohngefähr 14 bis $14^1/_2$ Pfd. wiegt. In dieser Consistenz ist sie zur Darstellung der Oxalsäure mit Salpetersäure geeignet. Entschälte Rosskastanien lassen sich auch zur Bereitung der Oxalsäure verwenden, wenn sie wie die Kartoffeln behandelt werden.

Anstatt das Mehl der Kartoffeln und der Rosskastanien mit Schwefelsäure zu behandeln, kann man Diastase verwenden, um eine ähnliche zuckerhaltige Flüssigkeit zu erhalten. Es wird ohngefähr die nämliche Menge Diastase angewandt, welche für die Schwefelsäure angegeben wurde. In diesem Falle wird die

Flüssigkeit auf einmal von der erforderlichen Concentration dargestellt, ohne Filtriren und Verdampfen nöthig zu haben.

Der zur Umwandlung des Zuckers in Oxalsäure gebräuchliche Apparat ist sehr einfach. Gewöhnlich werden irdene, ohngefähr 2 Gallonen fassende Krüge angewandt, welche, nachdem sie mit Salpetersäure und der Zuckerflüssigkeit versehen sind, in Wasserbäder gestellt werden, die 100 oder mehr dieser Krüge fassen können. Diese Bäder werden aus Backsteinen construirt, mit Blei ausgefüttert und mit Dampf geheizt.

Anstatt der irdenen Krüge können Kessel von Blei oder von Holz und mit Blei ausgefüttert bei der Darstellung der Oxalsäure verwendet werden. Sie sind 8 Fuss im Quadrat und 3 Fuss tief. Die Flüssigkeit wird mit Dampf erhitzt, welcher durch eine bleierne Spirale eingeleitet wird. Eine Spirale von ohngefähr 48 Fuss Länge und einen Zoll Weite genügt, um die in obigen Kesseln enthaltene Flüssigkeit auf die erforderliche Temperatur zu erhitzen. In diese Kessel wird die in Oxalsäure zu verwandelnde Flüssigkeit gleichzeitig mit der anzuwendenden Säure gegossen, und bis zur nöthigen Zersetzung erhitzt. Die Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers oder eines am Boden des Kessels angebrachten Hahnes in einen flachen bleiernen oder hölzernen und mit Blei ausgefütterten Kessel gebracht, abgekühlt und krystallisiren gelassen. Die hierbei bleibende Mutterlauge wird bei der nächsten Operation verwendet.

Wenn die Oxalsäure in den obigen, grossen Kesseln bereitet wird, so muss das specifische Gewicht der Salpetersäure geringer sein, als bei Anwendung irdener Krüge; die Dichte derselben sei 1,200—1,270. Die Temperatur des Wasserbades werde ohngefähr auf 52° C. erhalten.

Während die Operation im Gange ist, entwickelt sich reichlich Gas, ohne dass rothe Dämpfe erscheinen; man bemerkt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von Stickstoffoxyd herrührt. Dieses sind Zeichen eines guten Ganges der Operation.

Ein gewisser Zusatz von Schwefelsäure vermehrt die Ausbeute an Oxalsäure. Die Ausbeute aus einer gegebenen Menge Zucker wird verschieden angegeben. Diese Verschiedenheit rührt davon her, dass starke Salpetersäure die schon gebildete Oxalsäure zum Theil in Kohlensäure verwandelt, so dass oft nur die Hälfte der Oxalsäure erhalten wird, welche man erhalten sollte.

So findet man angegeben, dass 100 Pfd. guter Zucker 50 bis 60 Pfd. Oxalsäure liefern, während sie 125 bis 130 Pfd. wirklich liefern. Zuckersirup giebt eine geringere Menge, 100 Pfd. guter Qualität geben 105 bis 110 Pfd. Oxalsäure.

Die von der Mutterlauge befreiten und abgewaschenen Krystalle werden getrocknet. Die Mutterlaugen werden mit einer neuen Menge von Salpetersäure und Zuckersaft zu einer neuen Operation verwandt.

Es werden ohngefähr $4^3/_4$ Centner salpetersaures Natron und $2^1/_2$ Centner Schwefelsäure verbraucht, um die zur Umwandlung eines Centners guten Zuckers in Oxalsäure nöthige Menge Salpetersäure zu liefern.

Jullion hat ein Patent auf ein Verfahren zur Umwandlung der Ameisensäure in Oxalsäure erhalten. Zu diesem Zwecke wird Ameisensäure mit Aetzkalilösung gesättigt und dann noch halb so viel Aetzkali hinzugesetzt als zur Sättigung nöthig war. Das Ganze wird dann zur Trockne verdampft und auf 294° C. erhitzt. Dadurch wird die Ameisensäure zersetzt und oxalsaures Kali gebildet. Aetznatron kann auch anstatt des Alkali gebraucht werden.

Das so erhaltene oxalsaure Kali oder Natron wird mit Schwefelbarium, Barythydrat oder einem löslichen Barytsalz behandelt: aus dem gefällten oxalsauren Baryt wird mittelst Schwefelsäure reine Oxalsäure erhalten.

Eine andere Bereitungsart der Oxalsäure besteht nach Dr. Wilton Turner's patentirten Verfahren darin, dass aus dem Guano erhaltene Harnsäure mit in kochendem Wasser suspendirtem Blei- oder Mangansuperoxyd behandelt wird, wodurch sie in Oxalsäure, Allantoin und Harnstoff übergeführt wird. Das Verfahren mit Bleisuperoxyd geschieht auf folgende Weise: Eine gewisse Menge Harnsäure wird mit der doppelten Menge Wassers in einen offenen eisernen Kessel gebracht, der durch Dampf zum Kochen erhitzt wird. Alsdann wird ein klares, gesättigtes Kalkwasser hinzugebracht, und das Ganze zum Kochen erhitzt; während des Kochens fügt man allmählich so lange Bleisuperoxyd hinzu, als es noch weiss wird. Das so erhaltene weisse Pulver ist oxalsaures Bleioxyd. 168 Pfd. Harnsäure erfordern ohngefähr 240 Pfd. Bleisuperoxyd. Die darüberstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das oxalsaure Bleioxyd ausgewa-

schen, welches dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (gleiche Theile Säure und Wasser gekocht wird. Die in Lösung übergegangene Oxalsäure wird von dem niedergeschlagenen Chlorblei getrennt, verdampft und krystallisirt.

Das Allantoin wird durch Kochen mit Aetzkali ebenfalls in Oxalsäure und in Ammoniak zerlegt. Jene verbindet sich mit dem Kali, während das Ammoniak übergeht und zu Ammoniakflüssigkeit benutzt werden kann. Anstatt des auf diese Art dargestellten oxalsauren Kali kann Oxalsäure bereitet werden, wenn an der Stelle des Kali Baryt angewandt wird, der gebildete oxalsaure Baryt wird wie oben durch Schwefelsäure zerlegt.

Die Anwendbarkeit einer dieser Methoden, hängt natürlich von dem Preise der Materialien und der Einrichtung der Fabriken ab. Der niedrige Preis des Syrups und des Zuckers sprechen sehr zu Gunsten der Benutzung dieser Materialien. Das Hauptaugenmerk muss aber auf die Ersparung der Salpetersäure gerichtet werden.

Ich bemerkte bereits, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker gleichzeitig mit dem Stickstoffoxyd Kohlensäure entwickelt wird. Die Gegenwart der Kohlensäure ist bei der Umwandlung des Stickstoffoxyds in Salpetersäure durch den atmosphärischen Sauerstoff sehr hinderlich. Verschiedene Verfahren sind in Bezug der Ersparung dieser angegeben worden: ich erwähne von diesen folgendes:

1846 erhielt Jullion ein Patent auf ein Verfahren, das bei der Bereitung der Oxalsäure auftretende Stickstoffoxyd in salpetrige Säure und Salpetersäure zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wendet er ein einer Woulf'schen Flasche ähnliches Gefäss an, welches luftdicht mittelst eines beweglichen Deckels verschlossen werden kann, und ohngefähr 100 Gallonen enthält. Die Materialien, welche zur Erzeugung der Oxalsäure dienen, werden hineingebracht und im Wasserbade (durch Dampf oder eine andere Vorrichtung) erhitzt. Es wird alsdann etwas Salpetersäure zugegossen und Luft oder Sauerstoff durch eine oben angebrachte Röhre hineingepresst. Der mit dem entwickelten Stickstoffoxyd in Berührung gekommene Sauerstoff verwandelt unmittelbar eine gewisse Menge in salpetrige und Untersalpetersäure, welche zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt werden.

Ein anderer Theil entweicht durch eine im oberen Theile des Gefässes angebrachte Röhre, welche durch einen Ofen geht. Der in dem Ofen befindliche Theil der Röhre ist etwas erweitert, und wird bis zu 300—500° C. erhitzt; er enthält Platinschwamm oder andere ähnliche Substanzen. Die mit dem erhitzten Platin in Berührung gekommenen Gase verbinden sich zu Salpetersäure, welche auf gewöhnliche Weise condensirt wird. Anstatt des Platins wendet man ein verschlossenes, Wasser enthaltendes Gefäss an, in welchem sich, unter Zersetzung der salpetrigen und Untersalpetersäure Salpetersäure erzeugt. Dieses Princip wird auf folgende Weise angewendet: Die Oxyde des Stickstoffs, welche sich aus der im Zersetzungsgefässe enthaltenen Flüssigkeit entwickeln und mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, werden in Untersalpetersäure und salpetrige Säure verwandelt, welche, indem sie sich mit dem Dampfe mengen, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zersetzt werden; oder statt des Dampfes bedient man sich der heissen Luft oder des Sauerstoffs, wobei die Feuchtigkeit von der Flüssigkeit selbst geliefert wird; die dadurch verursachte Verdampfung verhindert eine zu grosse Vermehrung von Mutterlauge. Die so gebildeten Verbindungen werden bei ihrem Durchgang durch die Condensationsgefässe und bei dem nöthigen Ueberschuss von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff vollständig oder fast vollständig in Salpetersäure verwandelt.

Das Folgende ist eine Beschreibung des fortlaufenden Processes der Oxalsäure und Salpetersäurebereitung, nach dem Verfahren Crane's und Jullion's. Die Mutterlauge der Oxalsäure eines früheren Processes wird in ein aus Schiefer gebildetes, verschlossenes und bedecktes Gefäss gebracht, welches der Generator genannt wird. Salpetersäure und Syrup werden in gewöhnlichen Verhältnissen gesondert in Gefässe über dem Generator gebracht. Die Mutterlauge wird dann so schnell als möglich bis 80 und 90° C. 18 Stunden hindurch erhitzt. Ströme von Salpetersäure und Syrup fliessen durch Röhren in den Generator.

Die sich entwickelten Gase gehen in eine Vorlage, in welche eine hinreichende Menge Chlorgas geleitet wird, um die Oxyde des Stickstoffs in Salpetersäure zu verwandeln. Nachdem das Einfliessen der Salpetersäure und des Syrups unterbrochen und

die Einwirkung der Gase oder der Oxyde des Stickstoffes beendet ist, wird die oxalsäurehaltige Flüssigkeit abgelassen und zum Krystallisiren hingestellt.

Mc. Dougall und Rawson haben ebenfalls ein Patent auf die Wiederbenutzung der sich bei der Oxalsäurebereitung bildenden Dämpfe genommen. Sie wenden eine Reihe Wasser enthaltender Gefässe an, in denen die Oxyde des Stickstoffes mit Luft zusammengebracht werden. Die Reaction ist bei diesem Process folgende: Wenn $3NO_4$ durch Wasser von 37° C. oder noch darüber gehen, so entstehen $2NO_5 + NO_2$, die $2NO_5$ bleiben in Lösung, während NO_2 in ein anderes Gefäss entweicht, in welchem es mit Luft zusammentritt und NO_4 bildet, welches wie vorher durch Wasser zersetzt wird. Dieser Process geht so fort bis fast alles Stickstoffoxyd in Salpetersäure verwandelt ist.

Bei dem patentirten Verfahren Ecarnot's zur Wiedererzeugung der Salpetersäure werden poröse Substanzen, wie Bimsstein, in die Wiedererzeugungsapparate gebracht; der Sauerstoff wird durch eine Gebläsevorrichtung und der Dampf aus einem Siedekessel zugeleitet.

XXII.

Notizen.

1) *Ueber Verbrennen des Leuchtgases ohne Flamme und den Leidenfrost'schen Versuch.*

Pohl theilt (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.) bei Gelegenheit der Beschreibung einer Gaslampe zum Gebrauche in chemischen Laboratorien folgende interessante Beobachtungen mit:

Bringt man einen Platintiegel durch die Gasflamme ins Rothglühen und sperrt dann den Zutritt des Gases ab, so erlischt die Flamme und die Glüherscheinung verschwindet. Oeffnet man aber, nachdem das Glühen bereits vollständig aufgehört hat, von Neuem den Gashahn und lässt kaltes Leuchtgas auf den noch heissen Platintiegel strömen, so kommt derselbe bald wieder in lebhaftes Glühen, das nun beliebig lang unterhalten werden kann, ohne dass eine Entzündung des Leuchtgases einträte. Es findet also hier der bekannte Davy'sche Glühversuch, der sonst mit

Platinschwamm und wohl gereinigten Platinflächen hervorgerufen wird, in einem viel grösseren Maassstabe statt, und er ist von einer langsamen Verbrennung des Leuchtgases begleitet, bei der sich, dem dabei bemerkbaren auffallenden Geruche nach, eigenthümliche Oxydationsproducte bilden. Ich habe diese Erscheinung selbst mit einem Platintiegel im Gewichte von 83 Grammen, der überdiess noch 3,5 Grammen einer Erdart enthielt, hervorgerufen und ebenso gefunden, dass, vom Verlöschen der Flamme an, 42 Secunden verstreichen können, ehe man den Hahn wieder zu öffnen hat. Dieses Fortglühen des Platins in einem blossen Leuchtgasstrome bei Zutritt von atmosphärischer Luft, findet eine vortheilhafte Anwendung beim Einäschern schwer verbrennbarer Substanzen, die man auf den Deckel eines Platintiegels bringt. Bei Einhaltung des eben beschriebenen Verfahrens wird die Substanz, welche mit sehr viel Luft in Berührung kommt, in kurzer Zeit eingeäschert.

Auch der Leidenfrost'sche Versuch wird auf diese Art mit Wasser, Weingeist, Schwefeläther etc. mit Leichtigkeit darstellbar, ja man kann ohne Gefahr den Finger in den Tiegel stecken und sich so von der verhältnissmässig niedrigen Temperatur der rotirenden Flüssigkeit überzeugen. Die Temperatur der Flüssigkeit bei diesem Versuche suchten bereits mehrere Physiker genauer zu bestimmen; für Wasser jedoch wurden bis jetzt wenig übereinstimmende Resultate erhalten, wie die Angaben von Baudrimont,*) ferner von Döbereiner,**) der 98°7 bis 101°2 C. annimmt, und Boutigny's Angaben zu 96°5 C. beweisen. Nach dem eben Gesagten ein Mittel besitzend, einen Platintiegel in's Glühen bringen zu können, ohne dass er von der sonst störenden Flamme umgeben wäre, tauchte ich ein auf ein Glas getheiltes Thermometer in Wasser, das sich in einem glühenden Tiegel befand, und erhielt eine Temperatur-Angabe von 94°8 C. als Mittel mehrerer Ablesungen, die manchmal um 2 bis 3 Grade von einander differirten. Diese Temperatur-Angabe betrachte ich jedoch nur als eine vorläufige Annäherung zum richtigen Hitzegrad des rotirenden Wassers, da bei meinen

*) *Ann. de chim. et phys. LXI. Bd. S. 319.*

**) Schweigger, Journ. f. Chemie u. Pharm. XXIX. Bd. S. 45.

Versuchen das Thermometerrohr nicht vor dem Einflusse der strahlenden Wärme der Tiegelwände geschützt war, und die angegebene Temperatur daher gewiss etwas zu hoch ist.

---

2) *Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund.*

Von J. Pohl.

(Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch.)

Im Jahre 1844 brachte der kaiserliche Rath Reuter bildliche Darstellungen aus Paris nach Wien, welche durch Abdrukken von auf Harzgrund gravirten Zeichnungen erhalten wurden, und bei der vorletzten Pariser Industrie-Ausstellung von Bourdin exponirt waren. Die im k. k. technischen Cabinete befindlichen Probeabdrücke und Original-Matrizen zeichnen sich durch scharfe Contouren vortheilhaft vor den gewöhnlichen Holzschnitten aus.

Die Unterlage zu dem neuen Radirgrund, welcher die Holzschnitte ersetzen soll, ist Blei oder eine Legirung dieses Metalles, an der ganzen Oberfläche mit Kerben versehen, auf welche unmittelbar eine spröde harte Masse von rothbrauner Farbe aufgetragen erscheint, in welche die abzubildenden Darstellungen gravirt werden. Die nähere Untersuchung der plastischen Masse ergab, dass dieselbe in Terpentinöl und Alkohol nur zum Theil löslich sei, ferner zeigte sich beim Einäschern ein starker Geruch nach Schellack unter Hinterlassung eines rothbraunen Rückstandes, der aus Eisenoxyd und Kieselsäure (Quarzsand) bestand.

Zwei Versuche, um die Gesammtmenge dieser feuerfesten Bestandtheile zu bestimmen, ergaben folgende Resultate;

I. 0,3760 Grm. Substanz hinterlassen 0,1380 Grm. Asche.
II. 0,5125 „ „ „ 0,1529 „ „

Hundert Theile Radirgrund enthielten hiernach 36,70 p. C. Kieselsäure und Eisenoxyd.

Ferner lieferten:

I. 0,1380 Grm. Asche 0,1082 Grm. Kieselsäure und
II. 0,1425 „ „ 0,1116 „ „

Es bestehen hiernach 100 Gewichtstheile des Radirgrundes aus

Harz	63,30	Theilen
Kieselsäure	28,70	„
Eisenoxyd	8,00	„
Zusammen	100,00	Gewichtstheilen.

Nach spätern Mittheilungen, welche mir zukamen, soll das Eisenoxyd ganz oder theilweise durch Ziegelmehl ersetzt werden können, die von mir untersuchte Pariser Originalmasse enthielt jedoch bloss Eisenoxyd.

Da das im Handel vorkommende Eisenoxyd stets etwas kieselsäurehaltig ist, und beim Schmelzen der Masse kleine Mengen von Harz sich zersetzen und verflüchtigen, so versuchte ich zur Darstellung des Radirgrundes folgende Mischung:

Schellack	64	Gewichtstheile,
Kieselsäure	28	„
Eisenoxyd	8	„

Die Erfahrung zeigte jedoch, dass es bei blosser Anwendung von Schellack höchst schwierig sei, eine vollkommen gleichförmig geschmolzene und glatte Masse zu erhalten, wogegen ein Gemisch von

Schellack	60	Gewichtstheilen und
venetianischem Terpentin	4	„

bei sonst unveränderten Mengen der Bestandtheile ein ganz befriedigendes Resultat lieferte. Die auf diese Weise erhaltene Masse war nach dem Zusammenschmelzen gleichförmig, in Farbe etwas lichter als das Pariser Original, besass aber dieselbe Härte so wie Sprödigkeit, und lieferte beim Radiren vollkommen scharfe Striche. Um schöne Bilder zu erhalten muss aber die Masse vor dem Gebrauche ganz eben geschliffen werden, was mit den gewöhnlichen Schleif- und Polirmitteln leicht gelingt.

3) Mellithsaure Salze.

C. Karmrodt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852) hat mehrere neue Salze der Mellithsäure beschrieben.

Melliths. Palladiumoxydul ist amorph, mit Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $PdO, C_4O_3 + 2NH_3, 2HO$. Auch mit Kali und Natron giebt es Doppelsalze. Melliths. Quecksilberoxydul $Hg_2O, C_4O_3 + 2HO$ ist in Wasser fast unlöslich, eben so das entsprechend zusammengesetzte Oxydsalz.

Melliths. Nickeloxydul $NiO, C_4O_3 + 8HO$ scheidet sich beim Sättigen von Mellithsäure mit kohlensaurem Nickeloxydul als eine grasgrüne halbflüssige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird und sich durch Auskneten zwischen den Fingern

waschen lässt. An der Luft wird es hart und glasig, dem Chrysopras ähnlich. In Wasser ist es schwer löslich. Ein anderes leichter lösliches Salz ist $NiO, C_4O_3 + 3HO$.

Mellths. Kobaltoxydul $CoO, C_4O_3 + 6$ aq. verhält sich ähnlich.

Mellths. Eisenoxydul $2\,FeO, C_4O_3 + 3$ aq. Mellths. Ammoniak giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen grünlichweissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löst. Beim Kochen entsteht ein citrongelber krystallinischer Niederschlag von basischem Salz.

Mellths. Manganoxydul $MnO, C_4O_3 + 6$ aq. wird durch Sättigen von Mellithsäure mit kohlensaurem Oxydul erhalten. Beim Erwärmen fällt ein krystallinischer Niederschlag.

Mellths. Zinkoxyd $ZnO, C_4O_3 + 5HO$ wird durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhalten als Krystallpulver, das in kaltem Wasser löslicher als in warmem ist. Das Salz verliert das Wasser erst bei 205°. Ein anderes Salz enthält 3 HO.

Mellths. Talkerde $MgO, C_4O_3 + 6HO$ scheidet sich beim Sättigen der Säure mit kohlensaurer Talkerde in Tröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren; es ist in Wasser wenig löslich und verliert sein Wasser bei 180°.

Mellths. Strychnin ist krystallinisch, in Alkohol unlöslich, in Wasser wenig löslich, mehr in heissem als in kaltem und daraus krystallisirend. Es scheint 2 Aeq. Säure zu enthalten.

Mellths. Chinin fällt beim Vermischen der alkoholischen Chininlösung mit Mellithsäure als weisser Niederschlag, der beim Waschen mit Alkohol krystallinisch wird. Das Cinchoninsalz ist ihm ähnlich.

Mellths. Morphin. Das neutrale Salz ist amorph, ein saures krystallisirt.

Das Solaninsalz zersetzt sich beim Verdampfen, das Furfurinsalz krystallisirt. Das Anilinsalz krystallisirt in Blättchen, der Benzoesäure ähnlich, das Salz scheint 2 Aeq. Säure zu enthalten.

Mit Harnstoff lässt sich die Säure nicht verbinden.

4) Anwendung von Thon in der Papierfabrikation.

Dr. L. Müller theilt im polytechn. Journ., 2tes Märzheft 1852, mit, dass unter dem Namen „Bleichererde" ein Präparat in den Handel gebracht und von den Papierfabrikanten häufig angewendet wird, das nichts als ein reiner Thon ist. Eine aus Hamburg bezogene Probe enthielt

35,9 Thonerde,
44,8 Kieselerde,
3,0 Eisenoxyd,
0,3 kohlens. Kalk,
0,23 Magnesia,
15,7 Wasser.

Der Thon wird der Papiermasse zugesetzt und giebt ein Druckpapier, dass sich durch Weisse und Glätte, Ansehen und guten Angriff auszeichnet, die Farbe gut annimmt u. s. w. Für die Anfertigung von geleimtem Papier ist der Thon weniger anwendbar. Das mit Thon angefertigte Papier ist auf der Maschine hinter dem Trockenapparat auffallend elektrisch.

---

5) Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali und Natron,

welche von dem Fürsten zu Salm-Horstmar (d. J. LV, 346) beschrieben und analysirt worden ist, hat Mitscherlich (Lehrb. der Chemie, II. Bd. 271) bereits wahrgenommen und darüber Folgendes angegeben:

„Gegen starke Basen verhält sich das Eisenoxyd als Säure so, dass es, mit kohlensaurem Natron oder Kali geglüht, die Kohlensäure austreibt. Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man das Doppelsalz von oxalsaurem Eisenoxyd und oxalsaurem Kali oder Natron bei Zutritt der Luft stark glüht, weil man nach der Zersetzung der Oxalsäure das innigste Gemenge von Eisenoxyd und dem kohlensauren Salze erhält. Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali oder Natron hat eine gelblichgrüne Farbe; mit Wasser übergossen zersetzt sie sich, Eisenoxyd bleibt als rother Körper zurück und Kali oder Natron lösen sich in Wasser auf."

---

6) Bildung von Schwefelsäure.

Unter Wöhler's Leitung wurde von Mahla (Ann. d. Chem. Febr. 1852) das Verhalten eines getrockneten Gemenges von etwa 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoff gegen mehrere bis zum schwachen Glühen in einer Glasröhre erhitzte Metalloxyde geprüft.

Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd veranlassen die Bildung dicker weisser Nebel von Schwefelsäure, besonders ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Die Schwefelsäurebildung geht leicht und reichlich vor sich und dieselbe Menge von Oxyd scheint unbegränzte Mengen der Gase in Schwefelsäure verwandeln zu können.

Kupferoxyd und Eisenoxyd, ohne Sauerstoff in schwefligsaurem Gas erhitzt, werden ersteres zu Oxydul, letzteres zu Oxyd-Oxydul unter Bildung von Schwefelsäuredämpfen reducirt. Chromoxyd bildet keine Schwefelsäure. Metallisches Kupfer übt bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf das Gasgemenge aus, beim Erhitzen bildet es nicht eher Schwefelsäure, als bis das Metalloxyd oberflächlich oxydirt ist.

Kalkerde wird lebhaft glühend und giebt schwefelsauren Kalk.

Wasserdampf mit dem Gasgemenge durch ein schwach glühendes Porcellanrohr geleitet, giebt kein Schwefelsäurehydrat.

Platinblech, vollkommen gereinigt, wirkt auf das trockne Gemenge wie Platinschwamm, es giebt unter der Glühhitze Schwefelsäure, kalt wirkt es nicht. Ferner fand Mahla, dass ein durch Fällen bereitetes geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft ausströmenden Wasserstoffstrahl gehalten, darin wie Platinschwamm glühend wird und glühend bleibt.

7) Ueber die Constitution der Gerbsäure.

Aus dem Verhalten der Gerbsäure gegen Säuren, so wie in der Hitze und bei der Verwesung derselben, schliesst A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, Heft 2, 247), dass die Gerbsäure eine gepaarte Verbindung von Gallussäure und einem Kohlehydrat sei, welches in Zucker übergeführt werden kann. Er fand diese Ansicht bestätigt, da sich die Gerbsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gallus-

säure und gährungsfähigen Zucker zerlegte. Strecker glaubt demzufolge, dass die Formel der Gerbsäure $C_{40}H_{18}O_{26}$ die wahrscheinliche sei. Die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker geschieht demnach nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{40}H_{18}O_{26}}_{\text{Gerbsäure}} + 10HO = \underbrace{2(C_{14}H_8O_{12})}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

---

8) Ueber die Verbindung der Milchsäure mit Aethyloxyd und Basen.

Nach Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, Heft 2, 247) wird der Milchsäureäther erhalten, wenn trockner milchsaurer Kalk mit schwefelweinsaurem Kali der Destillation unterworfen wird. Er stellt eine farblose, dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch dar, löst eine grosse Menge von Chlorcalcium und bildet beim Abkühlen eine krystallinische Verbindung von Milchsäureäther mit Chlorcalcium $2(C_4H_5O, C_6H_5O_5) + CaCl$. Aus dieser Verbindung erhält man beim Erhitzen reinen, neutralen Milchsäureäther, der sich aber beim Vermischen mit Wasser sogleich unter Abscheidung von Milchsäure zersetzt.

Strecker hat ferner ein Doppelsalz der Milchsäure mit Kali und Kalk dadurch dargestellt, dass er milchsauren Kalk zur Hälfte mit kohlensaurem Kali fällte, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampfte. Die entstandenen Krystalle haben die Zusammensetzung $KO, CaO, C_{12}H_{10}O_{10}$. Die Zusammensetzung dieser Verbindung und der obigen Chlorcalciumverbindung sind eben so wie die bereits bekannten sauren milchsauren Salze Belege für die Ansicht Gerhardt's, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei.

---

9) Meteoreisen.

In einem Meteoreisen unbekannten Ursprungs wurde unter Wöhler's Leitung von Manross (Ann. d. Chem. Febr. 1852)

Eisen	92,33
Nickel mit etwas Kobalt	7,38
Zinn	0,03
Phosphor-Nickel-Eisen	0,42

gefunden. Das Phosphornickeleisen blieb bei der Auflösung als schimmerndes sehr krystallinisches magnetisches Metallpulver zurück. Es besteht, wie man unter dem Mikroskope bei 80facher Vergrösserung wahrnimmt, aus vierseitigen Prismen. Beim Aetzen des Eisens werden die Flächen dieser Krystalle entblöst, die unter einander parallel in die Eisenmasse eingewachsen sind und dadurch der geätzten Fläche ein eigenthümlich schimmerndes Ansehen geben. Es ist bemerkenswerth, dass ausser im Meteoreisen in der Natur kein Phosphormetall vorkommt.

10) Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenproducte

sind von Hausmann (Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissenschaften v. 1. Decbr. 1851) beobachtet worden. Schon früher ist der Diopsid theils künstlich durch Zusammensetzen seiner Bestandtheile von Mitscherlich und Berthier künstlich dargestellt, theils von v. Kobell in krystallisirter Hohofenschlacke gefunden worden. Der Verf. fand eine solche Schlacke zu Gammelbo in Schweden, die nach der Analyse ebenfalls mit dem Diopsid nahe übereinstimmt, doch enthält sie etwas Kali und Natron und auch ihre Form unterscheidet sich etwas von den bekannten Formen des Diopsides.

Molybdänsaures Bleioxyd ist als Hüttenproduct zu Bleiberg in Kärnthen vorgekommen, es fand sich an einem Stücke eines Flammenofens und bildete auf den Ober- und Absonderungsflächen des Thonsteins einen krystallinischen Ueberzug. Die Krystalle sind nach Form und Zusammensetzung von denen des natürlichen Bleigelbs kaum zu unterscheiden.

11) Producte aus der Hippursäure.

Socoloff und Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Octbr. 1851) haben die Untersuchung einiger aus der Hippursäure entstandenen Producte veröffentlicht, aus der wir folgende Resultate entnehmen.

Eine wässrige Lösung von Hippursäure, in welcher gepulverte Hippursäure vertheilt ist, wird in der Wärme durch eingeleitete salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Am besten führt man die Operation auf die Weise aus, dass man

Hippursäure mit käuflicher Salpetersäure zum dünnen Brei anrührt und in diesen Stickstoffoxyd einleitet. Schon während des Durchleitens, besonders aber beim Verdünnen mit Wasser, scheidet sich das neugebildete Product — *Benzoglycolsäure* — aus. Durch Binden an Kalk u. s. w. wird sie gereinigt. Aus Wasser scheidet sich die Säure in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Aus Alkohol erhält man sie in grössern prismatischen Krystallen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, durch letzteres wird sie aber allmählich zersetzt. In Alkohol und Wasser ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Stärker erhitzt liefert sie zum Husten reizende Dämpfe. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_8O_8$. Die Zusammensetzung einiger Salze ist:

Natronsalz $C_{18}H_7O_7$, NaO, 6HO,
Talksalz $C_{18}H_7O_7$, CaO, HO.
Bleisalz $2C_{18}H_7O_7$, 3PbO, 3HO,
Silbersalz $C_{18}H_7O_7$, AgO.

Die Entstehung der Säure aus Hippursäure wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + NO_3 = \underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure.}} + HO + 2N.$$

und ist demnach der Bildung anderer Säuren aus ihren Amiden entsprechend, wenn auch meist die Amidsäure 1 Aeq. Basis weniger sättigt als die freie Säure, was hier nicht der Fall ist.

Wird Benzoglycolsäure mit Wasser oder Zusatz von verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht, so zerfällt sie in Benzoësäure und eine neue Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung BaO, $C_4H_3O_5$ ergab. Diese Säure, als Hydrat $C_4H_4O_6$, ist diejenige, als deren Amidverbindung man das Glycocoll betrachten kann, von Laurent, der sie aber nicht dargestellt hat, als Glycolsäure bezeichnet. Eine von Horsford dargestellte Säure $C_3H_3O_3$, welche von Laurent und Gerhardt für Glycolsäure gehalten wird, ist davon ganz verschieden. Die Verf. behalten den Namen Glycolsäure für die neue Säure bei. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Glycolsäure zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Milchsäure und ist mit dieser homolog.*)

*) Ueber eine mit der Milchsäure homologe, wahrscheinlich mit der Glycolsäure identische von Gloëz entdeckte Säure s. d. Journ. LV, 483.

Sie ist eine syrupartige nicht krystallisirbare Flüssigkeit, die sich von der Milchsäure vorzüglich dadurch unterscheidet, dass sie mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag giebt, während bei Milchsäure die Flüssigkeit klar bleibt.

Das Zinksalz bildet krystallinische Krusten, dem milchsauren Zinkoxyd ähnlich, seine Formel ist $ZnO, C_4H_3O_5, 2HO$. Die Darstellung des Silbersalzes gelang den Verf. nicht, die durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd erhaltene Flüssigkeit schwärzte sich, Alkohol und Aether schieden nichts aus. Die Glycolsäure entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll

$$\underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + NO_3 = \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure.}} + HO + 2N.$$

Die Verf. glaubten, dass sich Benzoglycolsäure aus Benzoesäure und Glycolsäure würde bilden lassen. Wegen Mangel an Material konnte der Versuch nicht ausgeführt werden. Sie machten denselben aber durch Erhitzen der homologen Milchsäure mit Benzoësäure bei 180°. Sie erhielten eine krystallisirbare Säure, wahrscheinlich $C_{20}H_9O_7$, *Benzomilchsäure*, über welche sie weitere Mittheilungen machen werden.

---

12) Verkauf von Cadmium und Molybdän.

Cadmium verkaufen das Pfund mit $3^1/_3$ Thaler die Herren Rahmer, Stern et Co. in Breslau.

Molybdänsäure, etwas kalihaltig und durch eine Spur von Molybdänoxyd schwach bläulich gefärbt, sonst rein, offeriren zu 10 fl. Conv.-M. Franz Holenia's Erben zu Bleiberg.

---

13) Gewinnung von Tellur.

Die Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. zu Wien theilen mit, dass das hohe k. k. Ministerium für Landescultur und Bergwesen eine Eingabe der Akademie wegen Erhaltung des Tellurs zu wissenschaftlichen Zwecken mit nachfolgendem Erlass vom 8. Novbr. 1851 beantwortet hat:

Die Wichtigkeit des Tellurs, als eines Stoffes, dessen räthselhaftes Wesen wegen seiner besonderen Eigenschaften das

Interesse der Wissenschaft im hohen Grade in Anspruch nimmt, ist schon bei der bestandenen k. k. Hofkammer in Münz- und Bergwesen, Zeuge der im Anschlusse gegen Rückstellung mitfolgenden Verhandlungs-Acten, im Jahre 1846 zur Sprache gebracht worden.

Die diesfalls in Siebenbürgen, als in jenem Kronlande, wo Tellurerze in bedeutender Quantität vorkommen, eingeleiteten Versuche jedoch, konnten wegen der mittlerweile daselbst, und hauptsächlich im Bergorte Zalathna vorgefallenen traurigen Ereignisse zu keinem Resultate führen, und es ist nunmehr das hiesige k. k. General-Land-Hauptmünzprobiramt unter Zustellung einer Quantität der besten Nagyáger Tellurerze zur Lösung dieser Aufgabe angewiesen worden.

Welches in vorläufiger Erledigung des unterm 14. v. Mts., Z. 907, anher gestellten Ansuchens mit dem Beifügen mitgetheilt wird, dass man seiner Zeit die löbliche kaiserl. Akademie der Wissenschaften im Interesse der Wissenschaft von den Ergebnissen der diesfälligen Versuche mit Vergnügen in Kenntniss setzen, ebenso nach Maassgabe der Resultate auch das weiter Nöthige verfügen werde, wobei übrigens bemerkt wird: dass die Verabfolgung von Tellurerzen an Private, welche das Tellurmetall zu irgend einem wissenschaftlichen Gebrauche benöthigen, auch bis dahin, wie früher von Fall zu Fall, über ihr Einschreiten bei der Oberbehörde des ärarialen siebenbürgischen Montanwesens zu Hermannstadt, oder bei diesem Ministerium, gegen Vergütung des ausbringbaren Werthes der in ihrer Verbindung auftretenden edlen Metalle, bereitwillig werde gestattet werden.

In Folge dieses Ministerial-Erlasses beschloss die Classe vorkommenden Falls selbst beim betreffenden hohen Ministerium vermittelnd einzuschreiten und für einzelne Gelehrte und wissenschaftliche Corporationen, welche Tellurerze zu erhalten wünschen, und sich diesfalls an die Akademie wenden, das betreffende Ansuchen an das k. k. Ministerium für Landescultur zu stellen.

14) Neue Iridiumverbindungen.

Karmrodt und Uhrlaub (Ann. d. Chem. u. Pharm. Jan. 1852) erhielten bei einer Verarbeitung von Platinrückstand durch Erhitzen mit Kochsalz und Chlor zufällig ein neues Salz in dunkelbraunen fast undurchsichtigen Krystallen, deren Grundform ein klinorhombisches Octaeder ist mit der Combination des vordern und hintern Hemiprismas mit dem Prisma der Klinodiagonalen. Die Krystalle verwittern an der Luft und schmelzen bei + 50°. Zur Lösung in Wasser bedarf das Salz die Hälfte seines Gewichts Wasser. Es krystallisirt aber nur aus einer gesättigten Kochsalzlösung. Die Zusammensetzung des Salzes ist $Jr_2Cl_3 + NaCl + 27HO$. Bei der Analyse des Salzes bildete sich, indem der Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden sollte, eine in Ammoniak unlösliche Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Chlorsilber $Jr_2Cl_3 + 3AgCl$, welche durch Glühen in Wasserstoffgas und nachherige Ausziehung des Silbers durch Salpetersäure analysirt wurde.

XXIII.

Preisaufgabe.

Die kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien hat folgende Preisaufgabe aus dem Gebiete der Chemie (von Prof. A. Schrötter) ausgeschrieben:

Seit Haüy, dem Schöpfer der wissenschaftlichen Krystallographie, wurde diesem Theile der Naturwissenschaften mehr Aufmerksamkeit zugewendet; insbesondere waren es die Mineralogen, welche denselben weiter auszubilden suchten, nachdem Mohs auf so geniale Weise der Krystallgestalt den ihr gebührenden Platz unter den naturhistorischen Merkmalen anwies. Daher kommt es auch, dass eine weit grössere Anzahl der in der Natur vorkommenden, krystallisirten, unorganischen Naturproducte untersucht ist, als der in den chemischen Laboratorien erzeugten, obwohl für beide nur der Ort, nicht aber die Art der Entstehung verschieden ist, da die Kräfte, welche bei ihrer Bildung wirken, ganz dieselben sind. Es ist aber an der Zeit, auch diese Na-

turproducte in Bezug auf ihre naturhistorischen Eigenschaften gründlicher als bisher geschehen, zu untersuchen, denn eine genaue Kenntniss derselben ist für die Mineralogie eben so wichtig, wie für die Physik und Chemie.

Eine grosse Anzahl von leicht darstellbaren und häufig vorkommenden Verbindungen dieser Art ist noch gar nicht krystallographisch bestimmt, von anderen sind die Bestimmungen unzuverlässig, theils in Folge von Messungen mit unvollkommenen Instrumenten, theils weil die dazu verwendeten Krystalle nicht die erforderliche Beschaffenheit hatten, theils auch weil die Beobachter nicht die dazu nöthige Fertigkeit und Kenntniss einer gründlichen krystallographischen Methode besassen.

Die kaiserl. Akademie der Wissenschaften hat daher beschlossen, zur Lösung dieser Aufgabe einen Preis auszuschreiben, der jener Abhandlung unter den eingesendeten zuerkannt werden wird, welche die grösste Anzahl in chemischen Laboratorien dargestellter Verbindungen einer gründlichen und erschöpfenden krystallographischen Untersuchung unterzogen hat.

Es wird zu diesem Ende gefordert, dass mindestens 25 verschiedene Verbindungen, deren Krystallgestalt entweder noch ganz unbekannt oder bisher falsch angegeben ist, krystallographisch untersucht werden. Die Angaben müssen ferner die wissenschaftliche Begründung der Bestimmungen enthalten, und durch möglichst genau und richtig ausgeführte Zeichnungen erläutert sein.

Besonderer Werth wird darauf gelegt, dass unter den untersuchten Substanzen sich solche befinden, die Einer Reihe homologer Verbindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie angehören, und dass ausser den krystallographischen auch noch andere physikalische Bestimmungen, wie z. B. die der Dichte, des Schmelzpunktes, des optischen Verhaltens u. s. w. angegeben werden.

Preis: zweihundert Stück k. k. österreichische Münzducaten. *Termin* der Einsendung ist der 31. December des Jahres 1852; die Ertheilung des Preises wird am 30. Mai 1853 erfolgen.

Zur Verständigung der Preisbewerber folgen hier die auf die Preisschriften sich beziehenden Paragraphe der Geschäftsordnung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften:

§. 28. Abhandlungen, welche der Akademie vorgelegt werden, können in jeder in der österreichischen Monarchie einheimischen oder in lateinischer Sprache verfasst sein, und werden in jener Sprache gedruckt, in welcher sie geschrieben sind.

§. 40. Die um einen Preis werbenden Abhandlungen sind, wie allgemein üblich, mit einem Wahlspruch zu versehen, welcher zugleich einem den Namen des Verfassers enthaltenden versiegelten Umschlage als Aufschrift dient. Die Namen der preiswürdig befundenen Verfasser werden in der feierlichen Sitzung am 30. Mai von dem Präsidenten der Akademie nach öffentlicher Entsiegelung der Umschläge bekannt gemacht. Die übrigen Umschläge werden uneröffnet verbrannt, die Abhandlungen aber zurückbehalten.

§. 41. Theilung eines Preises unter mehrere Bewerber findet nicht Statt.

§. 42. Jede gekrönte Preisschrift bleibt Eigenthum ihres Verfassers. Wünscht es derselbe, so wird die Schrift von der Akademie als abgesondertes Werk in Druck gelegt. In diesem Falle erhält der Verfasser fünfzig Exemplare, und verzichtet auf das Eigenthumsrecht.

§. 43. Die wirklichen Mitglieder der Akademie dürfen an der Bewerbung um die von ihr ausgeschriebenen Preise nicht theilnehmen.

In Folge besonderen Beschlusses behält sich die kaiserliche Akademie vor, Schriften, welchen zwar kein Preis zuerkannt werden konnte, die aber als der Berücksichtigung würdige wissenschaftliche Leistungen anerkannt wurden, nach Uebereinkunft mit dem Verfasser zu honoriren und in Druck zu legen.

(Sitzungsber. d. kais. Akad. 1851.)

XXIV.

Ueber Blutkrystallisation.

Von

Dr. ***O. Funke.***

Das merkwürdige Phänomen der Krystallisation des Blutes, welches ich zuerst am Pferdemilzvenenblut beobachtet, dessen Bedingungen und Wesen ich sodann an dem Blute gewisser Fische näher erforscht habe, scheint mir auch der Beachtung von chemischer Seite würdig, seitdem es mir gelungen ist, den Nachweis zu führen, dass die krystallisirende Substanz ein eiweissartiger Körper, das Globulin der Blutzellen, in mechanischer oder chemischer Verbindung mit dem Blutfarbstoff ist. (Henle u. Pfeufer's Ztsch. f. rat. Med. N. F. Bd. II, pag. 198.) Der Umstand, dass das aus dem Herzen der Fische entlehnte Blut die Krystallbildung in so hohem Grade zeigt, dass sich sämmtliche Blutzellen desselben in Krystalle verwandeln, ja dass letztere sich sogar innerhalb der unzerstörten Blutkörperchenhüllen bilden, liess mich bereits früher die Vermuthung aussprechen, dass wahrscheinlich der Zelleninhalt jedes Blutes, aus welchem Thier, aus welcher Gefässprovinz es auch sei, die krystallinische Form annehmen könne. Diese Vermuthung ist neuerdings zur Gewissheit geworden; Sanders fand, dass das Cruralvenenblut des Hundes krystallisirt, Lehmann beobachtete die höchst interessante Krystallisation des Meerschweinchenblutes in Tetraedern, so wie die des Eichhörnchenblutes in sechsseitigen Tafeln und Prismen. Ich selbst bin damit beschäftigt, das Blut von Thieren aus den verschiedensten Classen auf seine Krystallisationsfähigkeit zu prüfen, und theile hier vorläufig folgende Beobachtungen mit.

Zunächst habe ich das Blut von zwei jungen *Katzen*, welches ich unmittelbar nach der Tödtung der Thiere aus dem Herzen ausfliessen liess, untersucht. Im ganz frischen Zustande zeigte es wenig Neigung zum Krystallisiren; auf Zusatz von wenig Wasser veränderten sich die Blutkörperchen fast gar nicht, sondern trockneten nach der Verdunstung des Wassers unzerstört als gelbe scharfcontourirte Ringe aus; setzte ich so viel Wasser zu, bis die Blutkörperchenhüllen wirklich zersprangen oder unsichtbar wurden, so entstand meist eine so verdünnte Lösung des krystallisirenden Blutzelleninhaltes, dass er wahrscheinlich, ehe die zur Krystallbildung nöthige Concentration der Flüssigkeit eingetreten war, anderweitige Veränderungen eingegangen war. Beim völligen Austrocknen der Präparate bildete die Lösung von eingedrungener Luft umgebene gelbroth gefärbte meist homogene Inseln; bisweilen erschienen dieselben wie flüssig mit kleinen etwas dunkler gefärbten Körperchen besetzt, deren Contouren indessen so verwischt waren, dass sich nicht entscheiden liess, ob es Krystallrudimente oder Blutkörperchenhüllen waren. Nur in wenigen Fällen lagen auf diesen Inseln entschiedene Krystallbildungen, in Form violettroth gefärbter länglicher Schüppchen von verschiedener Grösse, jedoch ohne bestimmt ausgesprochene krystallographische Gestalt. Als jedoch das Blut zwei Tage in einem verschlossenen Gläschen gestanden hatte, trat die Krystallisation auf Zusatz von wenig Wasser nicht nur sehr leicht und massenhaft, sondern auch in sehr grossen schön ausgebildeten Formen ein. Hier, wie bei den früher von mir untersuchten Blutarten, war die Farbenveränderung des Blutes durch Wasser sehr auffallend; schon mit unbewaffneten Augen sah man die Tropfen eine verschieden *hellrothe* Farbe annehmen. Unter dem Mikroskop bildeten sich beim Eindringen des Wassers aus den vorher mehr gelbgefärbten Blutkörperchenhaufen momentan intensiv rothe stellenweise in's Violette spielende Lösungen, in denen die Blutzellenhüllen, ihres Inhalts beraubt, in den verschiedensten, verzerrten Formen, meist jedoch von scharfen Umrissen umgeben, in unregelmässigen Haufen schwammen. Wo vorher die Blutkörperchen mehr einzeln im Serum vertheilt waren, zeigten sich diese Veränderungen natürlich nicht so auffällig; die Blutkörperchen blähten sich wie gewöhnlich auf, wurden blässer, zum Theil unsichtbar, die umgebende Flüssigkeit

nur schwach tingirt. Sobald die Lösung etwas verdunstet war, schossen allenthalben die reichsten Krystallbildungen in überraschender Schnelligkeit in folgenden Modificationen an. In der Mitte der Präparate an den Stellen, wo vorher dichte Blutkörperchenhaufen gelegen hatten, und demnach eine intensiv gefärbte Mutterlauge vorhanden war, bildeten sich grosse oft 1‴ lange, purpurfarbige, vierseitige Prismen, welche entschieden dem monoklinoëdrischen System angehörten; an den Enden waren dieselben zum grössten Theil durch *eine* Fläche begränzt, nur wenige zweiflächig zugespitzt, sie lagen theils einzeln, theils in Bündeln oder selbst wirtelförmigen Drusen beisammen, theilweise von den Hüllen der Blutkörperchen und den mehr oder weniger unveränderten Blutzellen bedeckt.

An den Rändern der Deckblättchen hin, wo die Verdunstung schneller von Statten ging, entstanden dieselben dichten Hecken nadelförmiger, haarfeiner Krystalle, wie ich sie beim Fischblute beschrieben habe. Unmittelbar an diese Hecken nach innen zu gränzte in der Regel ein Flüssigkeitsstreifen, der mit den schönsten reichsten Netzen mehr ausgebildeter Krystalle mit scharfen bestimmten Enden bedeckt war; an einzelnen Stellen trockneten in den kleinen zwischen den sich kreuzenden Stäbchen bleibenden Lakunen unveränderte Blutkörperchen als runde gelbe Scheiben auf. Merkwürdig war es, dass die beiden genannten Krystalllagen, die Hecken dicht an den Rändern, und die Netze mehr nach innen, meist ganz verschiedene, grell von einander abstechende Farben zeigten; erstere waren gewöhnlich intensiv feuerroth, letztere purpurroth oder zuweilen schön violett gefärbt. Wahrscheinlich rührte dieses Farbenspiel von dem Zutritt der Luft zu den dem Rande zunächst liegenden Krystallen her, in welcher Weise dieselbe aber einwirkt, mag ich noch nicht erklären. Die Reactionen, soweit ich sie mit diesen Krystallen vornehmen konnte, geben denselben Erfolg, welchen ich bei den Fischblutkrystallen beobachtete und welcher mich, im Verein mit ihrer Entstehungsweise, zu der Erkenntniss ihrer Constitution führte.

Ich habe zweitens vielfache Versuche mit dem Blute der *Schweine* angestellt, und mich zu wiederholten Malen überzeugt, dass dasselbe ebenfalls krystallisirt; es bildeten sich auf Behandlung mit Wasser bei der Verdunstung oft ziemlich dichte

Netze von Krystallstäbchen; dieselben waren eben so blass, klein und undeutlich contourirt, meist unregelmässig, wie zerbrochen, dass ich über ihre Form nichts Näheres vor der Hand mittheilen kann. Grössere und vollkommnere Bildungen zu erzielen ist mir bis jetzt noch nicht geglückt. Vorstehende Beobachtungen lassen mich auf das Bestimmteste hoffen, dass auch meine weiteren Versuche mit dem Blute anderer Thiere zu günstigen Resultaten führen werden, dass es wahrscheinlich auch noch gelingen wird, das normale menschliche Blut aus den grösseren Gefässen eben so zur Krystallisation zu bringen, wie es mir mit dem menschlichen Milzvenenblut bereits gelungen ist.

XXV.

Ueber die Schwefelung des Caoutchouk's und über einige Eigenschaften des Schwefels.

Von

Payen.

(Compt. rend. tom. XXXIV, No. 13. 453.)

(Auszug.)

Man schreibt allgemein Hancock, einem englischen Fabrikanten, die 1843 gemachte Entdeckung der Vulkanisation des Caoutchouk's zu, wodurch dieser mittelst einer eigenthümlichen Schwefelung so merkwürdige Eigenschaften erhält.

Seit dieser Zeit hat die Anwendung dieses Stoffes ausserordentliche Wichtigkeit erlangt und neue Industriezweige hervorgerufen, da die Veränderungen, welche der Rohstoff durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur erleidet, bei dem vulkanisirten Produkt nicht vorkommen.

Es bewahrt seine Geschmeidigkeit und seine Elasticität unter 0 Grad; es wird über 35 und 40° C. nicht weicher und anhaftender, man kann sogar seine Temperatur bis über 100° steigern, ohne dass es seine zu gewissen Zwecken, z. B. zur Durchleitung

von Wasserdampf und einer mechanischen Kraft mit Hülfe biegsamer Röhren, nützliche Dehnbarkeit verliert. Es sind sorgfältig die Hauptbedingungen zum Erfolge dieser Fabrikation bestimmt und mehrere Methoden zur Schwefelung erdacht worden; aber man wusste nicht, worin die chemische Reaction bestehe, man hatte keine bestimmte Idee von dem, was man mit Entschwefelung bezeichnete; endlich konnte man gewisse Veränderungen, besonders die Starrheit und die Zerbrechlichkeit mehrerer Gegenstände, oft schon nach einem kurzen Gebrauch, nicht begreifen.

Die hier mitzutheilenden Untersuchungen werden diese Punkte der angewandten Wissenschaft aufklären.

Ich werde zuerst das beschreiben, was bei einem der ersten Verfahren der Vulkanisation, das noch von mehreren Fabrikanten angewandt wird, vorgeht; es wird mir dann leichter sein, die Wirkungen der anderen Verfahren anzugeben.

Wenn man zwei oder drei Stunden eine Caoutchoukplatte von 2 oder 3 Millimeter Dicke in bei 112 bis 116° geschmolzenen Schwefel eintaucht, so durchdringt die Flüssigkeit eben so wie der Alkohol und das Wasser,*) nur noch schneller, die Poren und das Gewicht der Platte nimmt um 10 bis 15 p. C. zu.

Uebrigens erfolgt, wie man bereits erkannt hat, keine bemerkenswerthe Veränderung in den Eigenschaften der organischen Substanz. Man kann sie formen und auf ihren frischen Schnitten vereinigen, wie im normalen Zustande. Die Auflösungsmittel lösen sie mit derselben Kraft auf.

Stets wird ihre Porosität geringer sein. Wenn man dann in irgend einem an sich unwirksamen Mittel die Temperatur bis auf 135, 150 oder 160° erhöht, so ist die Umwandlung in einigen Minuten beendet. Man würde den Zweck vereiteln, wenn man die Einwirkung der Temperatur verlängerte: das Produkt würde allmählich weniger geschmeidig, weniger elastisch und bald hart und zerbrechlich werden.

Diese letztere Veränderung würde sich noch deutlicher zeigen, wenn das Caoutchouk bei derselben Temperatur (bei 135 — 160°) im geschmolzenen Schwefel gelassen würde. Die Menge, welche vom letzteren absorbirt wird, steigt allmählich, bis sie

*) S. d. J. Bd. LV, p. 273.

endlich z. B. in 24 Stunden fast das gleiche Gewicht der organischen Substanz, oder 48 p. C. der beständigen Verbindung beträgt.

Von Anfang bis zu Ende der Einwirkung des Schwefels bei dieser Temperatur findet eine geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt.*) Der flüssige Schwefel selbst absorbirt bei 150° fast sein gleiches Volumen dieses Gases. Eine merkwürdige Erscheinung zeigt sich dabei: sobald der Schwefel durch Erniedrigung der Temperatur krystallisirt, setzt jedes krystallinische Theilchen eine Gasblase in Freiheit. Diese entweicht theils, theils hebt sie bei der Berührung die Krystalle und bleibt dazwischen gelagert, so dass sich die ganze Masse allmählich aufbläht und um 15 bis 20 p. C. ihr ursprüngliches Volumen vergrössert, anstatt sich zu vermindern, wie diess bei einer normalen Krystallisation des reinen Schwefels geschieht.

Anstatt den flüssigen Schwefel in das Caoutchouk bei einer seinem Schmelzpunkt nahen Temperatur eindringen zu lassen, kann man ihn mit Hülfe einer Reibevorrichtung mit 12 oder 20 p. C. fein gepulvertem Schwefel verbinden. Die Eigenschaften der organischen Substanz werden nicht verändert; er kann wie der natürliche geformt und vereinigt werden.

Wenn dann die Temperatur bis zu dem zur Vulkanisation nöthigen Grade erhöht wird, so findet diese wie im ersten Falle statt. Die richtige Grenze würde unter den nämlichen Umständen überschritten werden und die erwähnten Veränderungen zeigen.

Zusammensetzung und Eigenschaften des durch obige Mittel vulkanisirten Caoutchouk's.

Wenn die richtige Grenze nicht überschritten worden ist, so enthält die organische Substanz den Schwefel in zwei verschiedenen Zuständen. 1 bis 2 p. C. werden in inniger Ver-

---

*) Zu gleicher Zeit wird eine aequivalente Menge organischen Stoffes abgeschieden, welcher mehr Kohlenstoff enthält, als das Caoutchouk, und das in der Wärme durch eine Auflösung von Aetzkali oder Aetznatron, welche die mit dem Schwefel verbundene Masse des Caoutchouk nicht bemerklich angreifen, ausgezogen werden kann.

bindung zurückgehalten.*) Der Ueberrest findet sich einfach in den Poren eingelagert.

Der überschüssige, nicht gebundene Schwefel wird durch die mechanische Einwirkung, durch das abwechselnde Ausdehnen, welches die Poren zusammenzieht, und durch das Zusammenziehen, welches sie öffnet, allmählich entfernt. Diese Wirkung dauert mehrere Monate fort.

Mehrere chemische Agentien bewirken schneller und vollständiger die Entfernung des zwischengelagerten Schwefels, besonders die heissen Lösungen von Kali und Natron (auch kalte Lösungen, wenn sie während eines Monats mehrere Male erneuert werden), Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Benzol und wasserfreier Aether.

Diese Flüssigkeiten schwellen die organische Substanz so auf, dass sie bald ihr acht- bis neunfaches Volumen einnimmt.

Der Aether entfernt den Schwefel auf eigenthümliche Weise: es löst sich zuerst eine geringe Menge, welche dann nach aussen geführt wird, wo sie sich in Krystallen abscheidet; andere Theilchen werden in der Folge im Innern gelöst; sie folgen demselben Wege und vergrössern die Krystalle, welche bald ziemlich gross werden und die octaedrische Form annehmen.

Weder Terpenthinöl noch Benzol führen die aus der aufgeschwollenen Masse gelösten krystallinischen Schwefeltheilchen nach aussen.

Diese Eigenthümlichkeit schien mir von der kräftigeren und ich glaube noch nicht beobachteten Auflösungskraft des Terpenthinöls und Benzols herzurühren. Um die Thatsache festzustellen, sättigte ich beide Flüssigkeiten bei 75° im Wasserbade mit Schwefelblumen. Die Auflösungen färbten sich gelb. Unmittelbar nachher filtrirt, schieden sie beim Erkalten Krystalle ab.

---

*) In dieser Verbindung sind die Verhältnisse zwischen den Elementen der organischen Substanz, welche durch die Formel C_8H_7 ausgedrückt wird, nicht verändert, wie wir uns, Poinsot und ich, durch verschiedene Analysen überzeugt haben, die wir sowohl mit natürlichem Caoutchouk als auch mit einem seiner beiden ungleich löslichen Theile so wie mit den Verbindungen angestellt haben, welche von 0,015 bis zu 0,485 Schwefel enthielten.

	Im Terpenthinöl.	Im Benzol.
Die heissen Auflösungen enthielten	0,0587	0,0733 Schwefel.
Sie hielten nach d. Erkalten zurück	0,0135	0,0173 Schwefel.

Diese Krystalle waren übrigens nicht gleich. Terpenthinöl setzte bei langsamem Erkalten, eben so wie durch's Verdampfen bei 25°, den Schwefel in kleinen Octaedern ab, eine schnelle Abkühlung bewirkte eine Ausscheidung nadelförmiger Prismen. Die aus dem Benzol erhaltenen Krystalle waren prismatisch. Diese letzte Krystallisation ist in einer Glasröhre gut zu beobachten; man sieht eine Menge rechtwinkliger, durchscheinender Blätter sich bilden, welche in der Flüssigkeit schnell auf und nieder steigen, und sich allmählich am Boden des Gefässes als Platten zusammenhäufen, welche sich nach und nach verlängern. Beim Erkalten auf 15 oder 16 Grad zeigt sich beim Verdampfen eine neue Krystallisation; es bilden sich durchscheinende Octaeder, welche sich an die ursprünglich gebildeten, blätterartigen, undurchsichtigen und gelblichen Prismen ansetzen.

Wenn man heiss verdampft, werden lange, seidenartige Platten erhalten.

Ein Tropfen der Lösung in Benzol scheidet kalt unter's Mikroskop gebracht beim Verdampfen durchsichtige Oktaeder aus.

100 Schwefelkohlenstoff lösen	heiss	73,46 Schwefel.
100 „	„ kalt oder b. 16°	38,70
100 Aether lösen	heiss	0,54
100 „	„ kalt	0,188

Beim Erkalten krystallisirt der Schwefel im Schwefelkohlenstoff in grossen Oktaedern; im Aether in kleinen Oktaedern und einigen Prismen.

Wird der Aether und Schwefelkohlenstoff lange Zeit mit dem vulkanisirten Caoutchouk in Berührung gelassen, so halten sie 4 — 5 p. C. Caoutchouk in Lösung zurück, welches man durch wiederholtes Verdampfen und Wiederaufnehmen in Aether, der den freien Schwefel entfernt, und in wasserfreiem Alkohol, der 1 bis 1,50 p. C. Fett entzieht, isoliren kann.

Das so ausgezogene Caoutchouk kann in zwei Theile geschieden werden; der eine durch Benzol gelöste und durch Verdampfen wieder abgeschiedene, ist sehr dehnbar, der andere, nicht gelöste, ist zähe, weniger dehnbar. Diese beiden Theile

kommen aus dem Innern der Platten, wo die Verbindung weniger innig ist und weniger überschüssigen Schwefel hat, als an der Oberfläche.

Der Mangel an Homogenität in der Verbindung des Schwefels mit der organischen Substanz ist bemerkbarer bei zwei andern Methoden der Vulkanisation, welche ich später beschreiben werde.

Das Caoutchouk besteht nach seiner Vulkanisation aus zwei mit verschiedener Cohäsion und Löslichkeit begabten Theilen. Man erkennt diess, wenn ein Streifen zwei Monate lang in ein Gemisch von 10 Schwefelkohlenstoff und 1 wasserfreien Alkohol getaucht wird. Der gelöste Theil besteht aus dem zwischengelagerten Schwefel, welcher nach dem Trocknen durch Aetznatronlösung entfernt wird; es bleibt dann die weniger dichte, wenig Widerstand leistende, gelbliche, durchsichtige Substanz zurück. Der nicht gelöste Theil bleibt in der Gestalt zäher, brauner und weniger durchsichtiger Streifen zurück. Durch den Versuch erhielt ich mit Ausnahme der Fettsubstanz folgende Verhältnisse:

Unlöslicher zäher Theil	65
Löslicher weicher Theil	25
Ueberschüssiger Schwefel	10
	100

Wenn man vulkanisirte Gegenstände auf Metalle, besonders Silber, Gold, Kupfer, Blei, Eisen bringt, so wirken sie durch ihren zwischengelagerten Schwefel; sie schwefeln mehr oder weniger schnell die metallischen, mit ihnen in Berührung gesetzten Oberflächen. Unter diesen Gegenständen verlieren die Scheiben, welche sich zwischen den Röhren befinden, die den Wasserdampf bei 4 bis 5 Atmosphären Druck durchzulassen haben und demnach 145—152° ausgesetzt sind, bald ihre Elasticität, werden hart und zerbrechlich, weil das Caoutchouk sich mit dem in seinen Poren enthaltenen Schwefel chemisch verbindet. Diese Unannehmlichkeiten werden grossentheils durch die Entschwefelung mittelst ätzender alkalischer Lösungen oder bei Anwendung eines neuen Verfahrens der Vulkanisation vermieden, welches ich später beschreiben werde.

Vergleichende Versuche zwischen 1. normalem, 2. vulkanisirtem, 3. entschwefeltem Caoutchouk zeigten, dass während

zweimonatlicher Eintauchung unter gleichen Umständen 0,200 bis 0,260 Wasser vom ersten, 0,042 Wasser vom zweiten und 0,064 vom dritten absorbirt wurden.

Ballons von 2 Millimeter Dicke verloren mit Wasser gefüllt und einem Druck unterworfen, der ihren Durchmesser verdoppelte, durch beständiges Verdunsten in 24 Stunden für den Quadrat-Meter: normales Caoutchouk 23 Grammen, und der vulkanisirte Ballon 4 Grammen.

Aehnliche mit Luft gefüllte Ballons verlören unter dem nämlichen Druck in 8 Tagen nichts bemerkliches.

Der bemerkliche Wasserverlust durch eine dünne Caoutchoukplatte lässt sich dadurch erklären, dass die Flüssigkeit durch die Capillarität in die Poren dringt, und, an die äussere Oberfläche gelangt, verdampft.

Luft und Gase überhaupt können natürlich keine ähnliche Wirkungen hervorbringen.

Das Verfahren der Vulkanisation auf kaltem Wege von Parlkes besteht darin, dass Caoutchoukplatten oder Röhren in eine Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff und 2,5 Schwefelchlorür getaucht werden. Die Flüssigkeit, welche die organische Substanz durchdringt, schwellt sie auf und setzt Schwefel ab.

Damit die oberen Theile nicht stärker vulkanisirt und zerbrechlich werden, nimmt man diese Gegenstände nach ein oder zwei Minuten heraus und taucht sie sogleich in Wasser, wie es Gérard anempfohlen hat.

Unter diesen Umständen hört das durch Wasser zersetzte Schwefelchlorür auf, auf die Oberfläche einzuwirken, während die zuerst eingedrungenen Theile ihre schwefelnde Wirkung im Innern fortsetzen. Diess ist, wie man sieht, ein sinnreiches Mittel diese Art von Vulkanisation in der Kälte zu reguliren.

Ein anderes Verfahren, welches im Interesse der Gesundheit und der Regelmässigkeit der Operation vorzuziehen ist, ist von demselben Erfinder. Die zu vulkanisirenden Stoffe werden in einem verschlossenen Gefässe drei Stunden hindurch in eine Lösung von Kaliumpolysulphür von 25° Beaumé und bei 140° getaucht und mit einer alkalischen Auflösung, dann mit reinem Wasser gewaschen. Man verbindet so das Caoutchouk in pas-

sender Menge mit Schwefel, ohne einen Ueberschuss in seinen Poren zu lassen; auf diese Weise wird die ungleiche Schwefelung der organischen Substanz vermieden.

XXVI.

Ueber eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. tom. XXXIV, No. 13. 481.)

Rochleder und Wertheim*) erhielten bei der Destillation des Piperins mit Natronkalk eine ölartige, flüchtige Base, welche alle Eigenschaften des Picolins besitzt. Da ich ein vergleichendes Studium dieser Base und des mit ihr isomeren Anilins unternehmen wollte, destillirte ich nach der Angabe obiger Chemiker einen Theil ganz reines Piperin mit $2^1/_2$ bis 3 Theilen Kalikalk. Das in einer abgekühlten Vorlage aufgefangene Destillationsproduct bestand aus einer wässrigen Flüssigkeit zweier flüchtiger, verschiedener Basen und einer Spur eines neutralen Körpers, welcher einen angenehmen aromatischen Geruch, ähnlich dem der Derivate der Benzoylreihe, besass. Wird die Flüssigkeit mit Stücken von Aetzkali behandelt, so scheidet sich ein leichter, ölartiger Körper ab, welcher in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist und sich, der Destillation unterworfen, zwischen 105 und 108° vollkommen verflüchtigt; gegen das Ende steigt die Temperatur schnell bis 210° und sie bleibt deutlich constant. Das flüchtige Product, welches mehr als $^9/_{10}$ des rohen Products beträgt, destillirt, nochmals rectificirt, bei 100° über. Es ist eine farblose, stark ammoniakalische und gleichzeitig pfefferartig riechende Flüssigkeit, welche das rothe Lakmuspapier stark bläut, einen ätzenden Geschmack besitzt und die stärksten Säuren sättigt. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser

*) S. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXX.

und ertheilt diesem sehr deutliche alkalische Eigenschaften. Diese Auflösung verhält sich gegen Salzlösungen ähnlich wie das Ammoniak, nur scheint sie die Oxyde des Kupfers und des Zinks nicht zu lösen. Diese Base bildet mit der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen krystallisirbare Verbindungen. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln gebildetes krystallinisches Pulver und mit Platinchlorid eine Verbindung, welche in langen orangefarbenen Nadeln krystallisirt, die bei langsamer Krystallisation mehr als einen Zoll erreichen können.

Mehrere sehr übereinstimmende Analysen dieses Stoffes gaben mir die Zahlen, welche zur Formel $C_{10}H_{11}N$ führen, welche sowohl durch die Analyse seiner Salze und einiger Derivate als auch durch seine Dampfdichte controlirt wurde, nach welcher die obige Formel 4 Volumen darstellt.

Wenn wir uns auf die schönen Untersuchungen Hoffmann's basiren und versuchen, die Ableitung dieses Productes aufzufinden, so gelangt man zu der Annahme, dass es zu der Reihe des Amylen's $C_{10}H_{10}$ gehört, und ein Ammoniak ist, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch $C_{10}H_9$ ersetzt ist. Ich versuchte demnach die vorhergehende Verbindung zu erzeugen, indem ich in einer verschlossenen Röhre auf alkoholisches Ammoniak Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ einwirken liess, von welchem ich hoffte, dass es sich eben so wie Bromwasserstoffäther verhalten würde. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich, ohne dass etwas Eigenthümliches erzeugt wird. Wenn die Mischung mehrere Tage bei 100° erhalten wird, so bildet sich ein Absatz von Bromwasserstoff-Ammoniak, welcher sich allmählich vermehrt. Als sich nach einigen Tagen die Menge dieses Salzes nicht mehr zu vermehren schien, zerbrach ich die Röhre und löste den Rückstand in Wasser. Es schied sich dann eine ölartige, schwere, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit ab, welche nichts anderes als das Product $C_{10}H_9Br$ ist, eine Verbindung, welche sich sofort bildet, wenn auf $C_{10}H_{10}Br_2$ eine alkoholische Kalilösung einwirkt.

Die stark ammoniakalische Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher nur eine sehr geringe Menge eines krystallisirbaren

Körpers löste, aus dem Kali eine ölartige, stark ammoniakalische Substanz abschied; aber, obwohl ich 75 Grm. Bromamylen angewandt hatte, erhielt ich nicht genug von dem Produkt, um eine Analyse machen zu können.

Als ich das Bromamylen durch die Verbindung $C_{10}H_9Br$ ersetzte, war ich nicht glücklicher; diese Verbindung wirkt selbst nach 15tägiger Berührung bei 100° nicht auf alkoholische Ammoniakflüssigkeit.

Bromürtes Aethylen, Propylen und Butylen verhielten sich gegen ammoniakalische Alkohollösung genau eben so wie das Bromamylen. Die Verbindungen C_5H_3Br, C_6H_5Br, C_8H_7Br, $C_{10}H_9Br$ verhalten sich demnach im Bildungsmomente, das heisst unter den günstigsten Bedingungen, nicht auf die Weise, wie Bromwasserstoffäther und seine Analogen. Die neue aus dem Piperin erhaltene Base, welche ich *Piperidin* nennen werde, erhitzt sich, wenn sie mit Jodwasserstoffäther in Berührung gebracht wird, so sehr, dass ein Theil der Substanz aus dem Gefäss geschleudert wird, wenn man nicht die Mischung mit kleinen Mengen und unter Abkühlung macht. Wird diese Mischung im Wasserbade in verschlossenen Röhren erhitzt, so verwandelt sie sich in eine Masse schöner weisser Krystalle, welche durch Kali zersetzt ein Oel abscheiden, dessen Geruch ähnlich dem des Piperidins, aber weniger ammoniakalisch ist. Dieses Product kocht bei 128° und hat eine Zusammensetzung, welche durch die Formel

$$C_{14}H_{15}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_4H_5)}$$

ausgedrückt werden kann, die die Analyse seiner Salze und die Dichte seines Dampfes bestätigen.

Das Piperidin hat demnach in Gegenwart von Jodwasserstoffäther 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent der Verbindung C_4H_5 ausgetauscht, es ist demnach *Aethylpiperidin*.

Die Jodüre des Methyls und Amyls verhalten sich auf nämliche Weise und geben Aethylpiperidin

$$C_{12}H_{13}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_2H_3)}$$ kocht b. 117°

und Amylpiperidin

$$C_{20}H_{21}N = \frac{C_{10}H_{10}N}{(C_{10}H_{11})}$$ kocht b. 186°.

Das Aethylpiperidin von Neuem mit Jodwasserstoffäther gemischt, erhitzt sich kaum; wird die Mischung einige Tage bei 100° erhalten, so giebt sie eine krystallisirte harte Substanz, welche sich in Alkohol löst und nach dem Verdampfen in schönen Krystallen ausscheidet.

Heiss mit Aetzkali behandelt oder der Destillation unterworfen, zersetzt sich die Verbindung in Jodwasserstoffäther und in Aethylpiperidin. Sie correspondirt demnach mit dem Tetramethylammoniumjodür und dem Tetraethylammoniumjodür. Das Amyljodür giebt ähnliche Resultate.

Aus den vorhergehenden Resultaten folgt, dass das Piperidin eine Imidbase ist, das heisst durch Substitution von zwei Aequivalenten Wasserstoff durch zwei Kohlenwasserstoffe entsteht. Man kann demnach die Formel des Piperidins auf folgende Weise schreiben:

$$N \begin{cases} H \\ CxHy \\ C_{10}{}_{-x}H_{10}{}_{-y} \end{cases}$$

Die angestellten Versuche haben mir bis jetzt nicht gestattet, die Werthe von x und y zu bestimmen. Ich bin geneigt zu glauben, dass die Constitution dieser Base durch die Formel

$$N \begin{cases} H \\ C_4H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$$

ausgedrückt wird, indem der Wasserstoff zum Theil durch Aethyl, zum Theil durch Allyl ersetzt ist.

Das Piperidin erhitzt sich beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff beträchtlich; es entwickelt sich kein Gas; das Product, welches aus einer alkoholischen Lösung in schiefen symmetrischen Prismen, die zuweilen eine beträchtliche Grösse erlangen können, krystallisirt, entsteht aus der einfachen Vereinigung des Piperidins mit dem Schwefelkohlenstoff. Das Piperidin giebt beim Behandeln mit Chlorbenzoyl und Chlorcumyl schöne krystallisirte Verbindungen, welche dem Benzamid und dem Cuminamid analog sind.

Wird das schwefelsaure Piperidin mit cyansaurem Kali gekocht, so bildet sich Piperidinharnstoff.

Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn in Piperidin

feuchtes Chlorcyan geleitet wird; es bildet sich gleichzeitig chlorwasserstoffsaures Piperidin.

Gut getrocknetes Chlorcyan giebt chlorwasserstoffsaures Piperidin und ein flüssiges Product, welches dem Cyanamid analog ist; dieses letztere verwandelt sich bei Gegenwart von Wasser in Piperidinharnstoff. Es giebt das Piperidin bei der Behandlung mit Chlor und Brom oelartige Producte, welche nicht mehr basische Eigenschaften besitzen.

Nachschrift.

Thomas Anderson theilte in Bezug auf Vorstehendes der Pariser Akademie mit (*Compt. rend. XXXIV, No. 15, 564*), dass er ihr bereits im Jahre 1850 eine Abhandlung über „die Einwirkung der Salpetersäure auf die organischen Basen" überreicht habe, in welcher er zeigte, dass alle diese Basen bei der Behandlung mit Salpetersäure eine flüchtige Base geben, und dass mehrere der so erhaltenen Producte den Reihen der mit dem Ammoniak homologen Basen angehören. Er hatte die Producte des Morphins, des Codeins, des Strychnins und des Piperins besonders erwähnt; die Zusammensetzung der aus dem Piperin erhaltenen Base habe er allerdings, trotzdem dass er ihr Platinsalz analysirt hatte, nicht angegeben, weil noch einige Zweifel hinsichtlich der Genauigkeit der Formel $C_{10}H_{11}N$, welche die Resultate anzeigten, übrig geblieben waren. Er habe gezaudert, sie anzunehmen, weil alle anderen Basen, welche er erhalten hatte, der Amylreihe angehörten, und habe geglaubt, dass diess vielleicht nichts anderes als Amylamin sei. Später sei er von diesem Zweifel zurückgekommen und habe im August 1850 in der brittischen Gesellschaft die Darstellungsweise dieser Base mit der Formel $C_{10}H_{11}N$ mitgetheilt. Es sei demnach gewiss, dass die von Cahours dargestellte Base von ihm bereits, wiewohl auf andere Weise erhalten worden sei. Auch habe er bereits die Vermuthung mitgetheilt, dass das Picolin Wertheim's sich von dem von ihm erhaltenen Producte nicht unterscheide.

XXVII.

Ueber die Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff.

Von

Henry How.

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, 1.)

Etwas krystallisirte käufliche Citronensäure wurde mit einem Ueberschuss von Kalk und ein wenig Wasser zu einem dünnen Teig gerieben. Als das Aufbrausen aufgehört hatte, wurde ungefähr $^1/_4$ vom Betrag der Säure an trocknem Quarkkäse zugemischt und das Ganze in eine Gasentbindungsflasche gebracht, die das Zehnfache des Gemisches an Wasser enthielt. Die Temperatur schwankte zwischen 26° und 38° C. In drei Tagen fing das Gemenge an zu stinken, in ungefähr 10 Tagen war die Gährung scheinbar auf ihrer Höhe. Die zu dieser Zeit entwichenen Gase waren Kohlensäure und Wasserstoff und zwar im Verhältniss von 2 : 1; später nahm die Menge der Gase ab und ihre gegenseitigen Verhältnisse änderten sich, indem das Wasserstoffgas so vorwaltete, dass in den letzten Mengen der aufgesammelten Gase dasselbe $^3/_4$ betrug. Am zwei und zwanzigsten Tage ward der Process unterbrochen, in der Flüssigkeit war viel Kalk gelöst, auf dem Boden der Flasche befand sich eine schleimige Substanz, die den unzersetzten Quarkkäse und den Ueberschuss des Kalkes enthielt. Bernsteinsäure war nicht vorhanden.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und das Filtrat davon gab nach starker Concentration eine fast feste Masse ohne Zeichen von Krystallisation. Mit Wasser verdünnt und durch Schwefelsäure zersetzt, erhielt man ein Destillat von stark saurer Reaction und den Geruch einer fettigen Säure. Die erste Portion davon war opalisirend, wahrscheinlich durch etwas Fermentoleum; das übrige klar und gleichartig.

Das aus der ersten Portion dargestellte Silbersalz färbte sich beim Auflösen in siedendem Wasser dunkel und gab ein wenig

schwarzen Rückstand. Das Filtrat aber, obwohl nicht ganz farblos, lieferte runde Körner, die dem Einflusse des Lichts Tage lang wiederstanden und im Vacuo getrocknet in 100 Th. im Mittel aus 2 Analysen

			entsprechend
Kohlenstoff	16,63	C_5	17,23
Wasserstoff	2,51	H_4	2,29
Sauerstoff	—	O_4	18,39
Silber	62,10	Ag	62,09

lieferten. Eine neue Darstellung von Silbersalz aus dem Bleisalz gab ein ähnliches Resultat.

Die Formel der Säure muss aber wahrscheinlich verdoppelt werden, um im Zusammenhange mit der Citronensäure zu stehen. Man bekommt alsdann $C_{10}H_8O_6 + 2\dot{A}g$ für das Silbersalz und diess entspricht den beiden Salzen

$$\dot{A}gC_4H_4O_4$$
$$\dot{A}gC_6H_6O_4$$

d. h. essigsaurem und propionsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist der Nöllner'schen Pseudoessigsäure ähnlich und wahrscheinlich giebt es noch mehr solcher gepaarten Säuren, wozu auch die Lerch'sche Vaccinsäure gehört. Bis jetzt wären demnach erst drei, nämlich

die Essig-Propionsäure $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4O_4 + C_6\ H_6\ O_4$
„ Butter-Essigsäure $C_{12}H_{12}O_8 = C_4H_4O_4 + C_8\ H_8\ O_8$ (Nöllner)
„ Butter-Capronsäure $C_{20}H_{20}O_8 = C_8H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_4$ (Lerch)
gefunden.

Als bei einem andern Versuch die Bedingungen, unter welchen die Citronensäure in Gährung versetzt wurde, eine kleine Aenderung erfuhren, erhielt man im Destillat nichts als Essigsäure. Namentlich scheint die vergleichsweise hohe Temperatur die alleinige Bildung der Essigsäure veranlasst zu haben. Möglich, dass bei niedriger Temperatur sich entweder Propionsäure oder Essig-Propionsäure allein bildet.

Die beiden andern Portionen des Destillats (s. oben) wurden ebenfalls zur Darstellung eines Silbersalzes verarbeitet, lieferten aber nichts als essigsaures Silberoxyd und es folgt daraus, dass in einem Gemisch von Säuren dieser Reihe die flüchtigste nicht unveränderlich zuerst übergeht.

Die Bildung der Zersetzungsproducte aus der Citronensäure erklärt sich folgendermaassen: $2C_{12}H_5O_{11} + 10\dot{H} = 2C_4H_4O_4 + C_6H_6O_4 + 10\dot{C} + 6H$; aus 2 Atomen wasserfreier Citronensäure bilden sich 2 Atome Essigsäure, 1 Atom Propionsäure, 10 Kohlensäure, 6 Wasserstoff.

XXVIII.

Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen.

Pohl (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaften m. n. Classe VI. Bd.) theilt eine neue Methode zur Bestimmung von Schmelzpunkten mit.

Jedermann, der sich mit Bestimmungen von Schmelzpunkten beschäftigt, weiss, wie schwer es hält, nur einigermaassen sichere Resultate zu erlangen. Abgesehen von der Unsicherheit, welche durch die Natur der Thermometer bedingt wird, liegt eine andere Fehlerquelle darin, dass bei dem gewöhnlichen Verfahren die Kugel des Thermometers mit der zu prüfenden Masse umgeben ist, welche sich in einem kleinen Tiegel befindet und dann erhitzt wird. Dabei tritt jedoch oft der Fall ein, dass die unteren Partieen im Tiegel geschmolzen, die obern Theile der Substanz aber noch ganz fest sind, so dass wenn man wartet bis die Masse gänzlich in Fluss kömmt, die Temperatur des Schmelzpunktes wegen der schlechten Leitungsfähigkeit der zu untersuchenden Substanz um mehr als 20, ja bis 50° C. zu hoch angegeben wird. Liest man aber das Thermometer in dem Zeitpunkte ab, wo die aufmerksame Beobachtung zeigt, dass die unteren Schichten bereits geschmolzen sind, so verfällt man aus leicht begreiflichen Gründen in den entgegengesetzten Fehler. Freilich begnügt man sich nicht mit einer Einzelbestimmung, sondern stellt eine ganze Versuchsreihe an, allein gerade dadurch erhält man eine solche Menge von bedeutend differirenden Daten, dass es am Ende schwer wird zu ermitteln, welche Temperaturangabe dem richtigen Schmelzpunkte am nächsten liegt. Eine Art von Controle liefert die Bestim-

mung des Erstarrungspunktes der geschmolzenen Substanz; diese Bestimmung ist jedoch nicht immer ausführbar, denn manche Körper erstarren nur sehr langsam und bleiben lange Zeit breiartig, andere hingegen haben einen Erstarrungspunkt, der niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt, oder erwärmen sich plötzlich wieder von selbst in Folge der eintretenden Krystallisation. Es bleibt daher, wie man sieht, die gewöhnlich befolgte Art der Schmelzpunktbestimmung immer ein missliches Experiment. Es wurden zwar in neuerer Zeit mehrere Methoden angegeben, um genauere Schmelzpunktbestimmungen zu erzielen, dieselben sind aber grossentheils von nur beschränkter Anwendbarkeit geblieben, wie diess z. B. mit den von Redtenbacher*), Bunsen**) und Heintz***) bei fetten Körpern gebrauchten der Fall ist.

Ich fand im Jahre 1847 ein Verfahren, das fast allgemein anwendbar wird, wenn sich der zu schmelzende Körper nicht zu rasch an der atmosphärischen Luft oxydirt, ja welches passend abgeändert, selbst für solche Substanzen noch anwendbar bleibt. Der von mir eingeschlagene Weg besteht in Folgendem.

Die Kugel des Quecksilberthermometers wird mit der Substanz überkleidet, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Diess geschieht bei Salzen und in Wasser löslichen Substanzen durch Eintauchen der Kugel in eine concentrirte Lösung derselben, bei unlöslichen Verbindungen hingegen, Metallen und Legirungen durch Eintauchen in die geschmolzene Masse, welche nur ganz wenig zu betragen hat. Auf diese Weise bleibt eine dünne Schicht der zu prüfenden Substanz an der Thermometerkugel haften, welche in den meisten Fällen mit vorstehenden scharfen Kanten und Ecken versehen ist. An dieser dünnen Schicht wird nun der Schmelzpunkt beobachtet, die vorspringenden Ecken geben nämlich, mit der Loupe betrachtet, mit grosser Schärfe den Moment zu erkennen, in welchem das Schmelzen beginnt. Wollte man aber das so vorgerichtete Thermometer unmittelbar über eine Spiritusflamme halten, so würde, der

*) Liebig's Annalen. XXXV. Bd. S. 46.
**) Liebig's Annalen. XXXVII. Bd. S. 25.
***) Liebig's Annalen. LX. Bd. S. 58.

rasch steigenden Temperatur und des Luftstromes wegen, an keine genaue Beobachtung zu denken sein; eben so träte der Uebelstand ein, dass die Kugel des Thermometers stark erhitzt ist, während dessen Stiel eine verhältnissmässig geringe Temperatur besitzt, die hoch gelegenen Schmelzpunkte erhielte man um 4 bis 15° C. zu niedrig. Um hier eine Abhilfe zu treffen, schloss ich das auf Glas getheilte, cylindrische Thermometer mittelst eines Korkes in eine weite Röhre von hartem Glase ein, welche am unteren Ende zugeschmolzen ist. Diese Röhre hat einen solchen Durchmesser, dass das bloss am oberen Ende mittelst des Korkes eingeklemmte Thermometer nach allen Seiten von der Röhrenwand 4 bis 6 Millimeter absteht, eben so ist die Thermometerkugel wenigstens 6 Millimeter vom Boden des Glasrohres entfernt. Der das Thermometer tragende Kork hat einen ziemlich grossen Ausschnitt, so dass die atmosphärische Luft ungehindert in das Glasrohr ein- und austreten kann. Unter dieses in einem Träger passend befestigte Rohr stellt man die Spirituslampe und hat so die Regelung der Temperatur, je nach der Grösse der Flamme und ihrer Entfernung von dem unteren Ende des Apparates, vollkommen in seiner Macht. Man ist so im Stande, das Steigen der Quecksilbersäule genau beobachten zu können, sieht mittelst der Loupe den Schmelzpunkt scharf eintreten, und hat noch den Vortheil, dass durch den aufsteigenden warmen Luftstrom in der Glasröhre das ganze Thermometer heiss erhalten wird, abgesehen von der Möglichkeit, mit sehr kleinen Mengen einer Substanz zu arbeiten, während beim gewöhnlichen Verfahren Mengen hiervon in Anspruch genommen werden, welche nicht immer zu Gebote stehen. Will man sich nicht mit Einer Schmelzpunktbestimmung begnügen, so ist nur unmittelbar nach erfolgtem Schmelzen der Substanz die Wärmequelle zu entfernen, so bleibt dann in den meisten Fällen noch immer genug davon zur zwei- bis dreimaligen Wiederholung des Versuches an der Thermometerkugel haften.

Sind die Substanzen, deren Schmelzpunkte ermittelt werden sollen, an der atmosphärischen Luft oxydirbar, so kann man die Schmelzpunktbestimmung, nach Anbringung einer kleinen Abänderung am Apparate, in einer andern indifferenten Gasart, wie Kohlensäure oder Wasserstoffgas, vornehmen und auf diese Weise ebenfalls genügende Resultate erlangen. Das Thermome-

ter wird nämlich wie früher eingeklemmt, nur muss der Kork luftdicht schliessen, und durch ihn gehen noch zwei Gasleitungsröhren, wovon die Eine mit einem Apparate zur Erzeugung von Wasserstoff oder Kohlensäure in Verbindung steht und bis an den Boden des Glasrohres reicht, die andern hingegen in eine kleine Quecksilberwanne oder blos ein Schälchen mit Quecksilber eintaucht, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgesperrt, zugleich aber auch dem im Apparate überschüssigen und durch Erwärmung ausgedehnten Gase ein Ausweg gestattet ist. Soll jetzt eine Schmelzpunktbestimmung vorgenommen werden, so passt man das Thermometer, dessen Kugel mit der zu prüfenden Substanz überzogen ist, in die Glasröhre luftdicht ein und vertreibt die atmosphärische Luft aus dem Apparate vollständig durch die andere in Anwendung kommende Gasart, was bei dem kleinen Rauminhalt des Apparates in kurzer Zeit erfolgt. Erst hiernach beginnt man die Erhitzung, weil sonst eine Oxydation der Substanz an der Thermometerkugel eintreten würde. Während der Beobachtung selbst kann fortwährend Gas in den Apparat nachströmen, der Strom desselben muss aber sehr gemässigt sein, damit er nicht ein beständiges Schwanken des Thermometers verursache.

Von den vielen Schmelzpunktbestimmungen, welche ich nach dieser Methode im Verlaufe der letzteren Jahre im Laboratorium des k. k. polytechnischen Institutes ausführte, mögen blos die folgenden hier einen Platz finden, um einen Begriff von der Uebereinstimmung der Resultate zu geben, welche bei Anwendung derselben erreichbar ist.

Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums $KCyS_2$.

Die bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Daten sind folgende:

Schmelzpunkte in Graden Celsius.

161°0	161,2
160,7	161,3
162,0	160,9

Im Mittel liegt daher der Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums bei 161° 2 C., welches Resultat das beobachtete Mi-

nimum um 0°5 übersteigt, hingegen 0°8 unter dem Maximum liegt.

Schmelzpunkt des chlorsauren Kali KO, ClO_5 und Zersetzungspunkt desselben.

Fünf Versuche, den Schmelzpunkt des chlorsauren Kali zu bestimmen, gaben die Temperaturen:

334°20 C.
334,05 „
333,89 „
334,10 „
334,03 „

Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt also im Mittel bei 334°05 C., wofür man die runde Zahl 334°0 C. annehmen kann, welche 0°11 über dem beobachteten Minimum und 0°20 C. unter dem Maximum steht. Diese Bestimmung kann recht gut benutzt werden, um zu zeigen, welche Fehler die gewöhnliche Bestimmungsmethode der Schmelzpunkte darbietet. Es wurde nämlich in einem Platintiegel chlorsaures Kali geschmolzen, dann durch Eintauchen eines Thermometers in die ganze Masse die Temperatur des Schmelzpunktes mit aller Sorgfalt ermittelt und zu 350° C. gefunden*), welche Temperatur um volle 16° C. gegen die oben angegebene zu hoch ist. — Zur Bestimmung des Zersetzungspunktes des chlorsauren Kali durch die Wärme wurde eine kleine Menge davon, welche gerade hinreichte, in einer Eprouvette die Thermometerkugel im geschmolzenen Zustande zu bedecken, geschmolzen und dann bis zur beginnenden Gasentwicklung erhitzt, welche auf diese Weise sehr scharf wahrzunehmen war. Drei vorgenommene Versuche lieferten die Zersetzungspunkte:

351°90 C.
352,05 „
352,10 „

also im Mittel nahezu 352° C., während Prof. Schrötter in einem Platintiegel den Versuch anstellte und mit demselben Thermometer 356° C. fand.

*) Schrötter's Chemie. I. Bd. S. 325.

Schmelzpunkt des salpetersauren Silberoxyds AgO,NO_5.

Die erhaltenen Schmelzpunkte sind:

197°95 C.
198,00 „
198,02 „
198,04 „

Der Schmelzpunkt des salpetersauren Silberoxyds liegt daher im Mittel bei 198° C. und wie man sieht, stimmen die Daten der einzelnen Versuche fast vollkommen überein. Vergleichsweise wurde auch hier eine Schmelzpunktbestimmung nach der alten Methode vorgenommen, bei welcher sich erst recht die Vortheile des neuen Verfahrens zeigten. Das salpetersaure Silberoxyd ist nämlich ein höchst schlechter Wärmeleiter, so dass dasselbe von den Rändern des benutzten kleinen Porzellantiegels weg schon etwa 5 Millimeter weit abgeschmolzen war, während das in der Mitte des Tiegels befindliche Thermometer, noch mit ganz festem Salze umgeben, erst 169° C. zeigte. Es wurde daher die Masse so lange erhitzt, bis sie vollkommen geschmolzen war, um wenigstens den Erstarrungspunct zu erfahren. Das Salz begann im Erkalten bei 205° C. zu erstarren, und zwar an den Rändern des Tiegels, bis 188° C. sank das Quecksilber im Thermometer höchst langsam, von da an aber sehr rasch herab. Bei diesem Auskühlen zieht sich das salpetersaure Silberoxyd stark zusammen und nimmt ein krystallinisches Gefüge an.

Derselbe hat (ebendas. p. 595) Versuche angestellt über die Löslichkeit verschiedener Substanzen in Wasser und Alkohol. Er theilt darüber im Wesentlichen Folgendes mit.

Bromsaures Kali KO,BrO_5 in Wasser. Die vorhandenen mir bekannten Angaben über die Löslichkeit des bromsauren Kali in Wasser, stammen von Balard*) und Rammelsberg**). Nach Ersterem löst sich bromsaures Kali in heissem Wasser leichter als in kaltem auf, nach Letzterem braucht bei 15° C. ein Theil bromsaures Kali 15,2 Theile Wasser zur Lösung, oder

*) *Bibliothèque universelle. Août 1834.*
**) Poggendorff's Annalen. LII. Bd. S. 84.

100 Theile Wasser lösen 6,58 Theile des Salzes bei 15° C.

Meine Versuche lieferten folgende Daten:

Temperatur.	Genommene Flüssigkeit.	Salzgehalt.
17°00 C.	55,714 Grammen	3,070 Grammen
17,10 „	49,235 „	2,712 „
17,18 „	51,071 „	2,815 „

Nimmt man hier eine mittlere Temperatur von 17°1 C. an, so bekömmt man für die Löslichkeit des bromsauren Kali aus obigen Zahlen folgende Resultate:

Ein Theil bromsaures Kali löst sich in 17,149 Theilen Wasser, oder: 100 Gewichtstheile Wasser lösen 5,831 Theile des Salzes bei 17°1 C.

Das angewandte bromsaure Kali war übrigens vor seiner Verwendung höchst fein gepulvert und bei 100° C. vollständig getrocknet.

Neutrales oxalsaures Natron, NaO, C_2O_3. Bereits Bergmann*) giebt an, dass das neutrale oxalsaure Natron in Wasser sehr wenig löslich sei, und neueren Angaben zu Folge**) ist dasselbe, nach dem antimonsauren Natron, das schwerlöslichste Natronsalz.

Zu meinen Versuchen wandte ich bei 100° C. vollständig getrocknetes Salz an und erhielt nachstehende Daten:

Temperatur.	Angewandte Flüssigkeit.	Salzgehalt.
21°80 C.	3,449 Grammen	0,121 Grammen
21,78 „	7,833 „	0,275 „

Ein Theil neutrales oxalsaures Natron löst sich daher bei 21°8 C. in 26,784 Theilen Wasser, oder: Hundert Theile Wasser lösen bei dieser Temperatur 3,741 Theile des Salzes.

Um nun auch die Löslichkeit dieses Salzes bei höherer Temperatur zu ermitteln, wiederholte ich die Versuche mit einer Flüssigkeit, welche bei ihrem Siedepunkte mit oxalsaurem Natron gesättiget war und bekam Folgendes:

Angewandte Flüssigkeit.	Salzgehalt.
9,0885 Grammen	0,5385 Grammen
8,2940 „	0,4834 „

---

*) Bergmann's *Opuscula*. 1. bis 3. Theil.

**) Wittstein, Etymologisch-chemisches Wörterbuch. II. Bd. S. 214.

Beim Kochpunkte der gesättigten wässerigen Lösung des neutralen oxalsauren Natrons braucht also Ein Theil Salz 16,020 Theile Wasser zur Lösung, oder: Hundert Theile Wasser lösen in diesem Falle 6,242 Theile oxalsaures Natron.

Vierfach oxalsaures Kali, $KO, 3HO, 4C_2O_3, 4HO$. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes finde ich bloss die Angabe, dass es sich im Wasser weniger löse als das zweifach oxalsaure Kali*)

Da das Salz nach Berzelius erst bei 128° C. seine vier Aequivalente Krystallwasser abgiebt, so trocknete ich es vor seiner Anwendung wie die vorhergehenden Verbindungen bei 100° C. vollkommen. Die bei der Löslichkeitsbestimmung erhaltenen Resultate sind:

Temperatur.	Genommene Flüssigkeit.	Salzgehalt.
20°60 C.	7,1985 Grammen	0,3450 Grammen
20,65 „	10,2410 „	0,4835 „
20,55 „	6,3545 „	0,2995 „

Bei der mittleren Temperatur von 20°60 C. braucht also Ein Theil vierfach oxalsaures Kali 10,174 Theile Wasser zur Lösung, oder: Hundert Theile Wasser von 20°6 C. lösen 4,957 Theile dieses Salzes.

Ammoniak-Alaun. Pelouze und Fremy**) führen an, dass der Ammoniak-Alaun gleiche Löslichkeit im Wasser wie der Kali-Alaun habe.

Zu meiner Bestimmung wurde der Ammoniak-Alaun bei 40° C. getrocknet, ich fand sodann:

Temperatur.	Genommene Flüssigkeit.	Salzgehalt.
17°48 C.	14,8980 Grammen	1,1978 Grammen
17,50 „	17,5585 „	1,4105 „

Ein Theil Ammoniak-Alaun löst sich daher bei 17°5 C. in 11,444 Theilen Wasser, oder: Hundert Theile Wasser lösen bei dieser Temperatur 8,738 Theile Ammoniak-Alaun.

Basisch-salpetersaures Bleioxyd, $2PbO, NO_5$. Das basisch-salpetersaure Bleioxyd ist nach Berzelius***) und Pe-

*) Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. IV. Bd. S. 831.
**) Pelouze et Fremy, *Cours de chimie générale.* II. Bd. S. 210.
***) Berzelius Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. III. Bd. S. 724.

louze*) schwer in kaltem, viel mehr in kochendem Wasser löslich.

Da dasselbe nach Berzelius wasserfrei ist, so wurde es behufs der Löslichkeitsbestimmung bei 100° C. getrocknet. Zwei Versuche ergaben die Zahlen:

Temperatur.	Angewandte Flüssigkeit.	Salzgehalt.
19°20 C.	18,635	3,030
19,30 „	13,744	2,239

Bei 19°2 C. ist also Ein Theil basisch-salpetersaures Bleioxyd in 5,145 Theilen Wasser löslich, oder: Hundert Theile Wasser von 19°2 C. lösen 19,438 Theile des basischen Salzes.

Temperatur-Erniedrigung beim Lösen des Traubenzuckers, $C_{12}H_{14}O_{14}$, in Wasser. So vielfach der Traubenzucker bereits Gegenstand physikalischer und chemischer Untersuchungen war, auf die Temperatur-Erniedrigung, welche beim Lösen desselben im Wasser eintritt, hat meines Wissens noch Niemand aufmerksam gemacht, obwohl selbe, wie aus Folgendem zu ersehen, ziemlich beträchtlich ist.

Es wurden nämlich ungefähr 1,20 Kilogrammen Traubenzucker in 2,50 Kilogrammen Wasser von 19° C. gelöst, wobei sich die Flüssigkeit in einem Glasgefässe befand und die Lösung des Zuckers durch Umrühren befördert wurde. Die Temperatur sank hierbei bis auf + 13° C. herunter. Bei einem zweiten Versuche, zu welchem jedoch nur 210 Grammen Zucker auf 400 Grammen Wasser verwendet wurden, sank das Thermometer von + 17°5 C. bis zu + 12°25 C. herab. Die Temperatur-Erniedrigung betrug also beim ersten Versuche 6° C., beim zweiten hingegen 5°20 C.

Temperatur-Erhöhung beim Lösen von Aetzkali, KO,HO in Wasser. Die Temperatur-Erhöhung beim Lösen des Aetzkali in Wasser kann nach Berzelius**) so gross werden, dass sie die Siedhitze des letzteren, also 100° C. übersteigt.

Diese Angabe wird nun durch meine Versuche vollkommen bestätiget, denn 50 Grammen ziemlich gut zerkleinertes Aetzkali, von einer gleichen Gewichtsmenge Wasser in einem Glasgefässe

*) *Annales de chimie et de physique.* LXXIX. Bd. S. 107.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. II. Bd. S. 68.

gelöst, erhöhten die Temperatur der Flüssigkeit von + 17°5 C. bis zu 133° C. Die Temperatur-Erhöhung betrug also 115°5 C.

Bei einem zweiten Versuche mit 45,26 Grammen Aetzkali auf eine ebenfalls gleiche Menge Wasser von 17°0 C. betrug die Temperatur der Flüssigkeit nach dem Lösen des Aetzkalis 132° C. Die erfolgte Temperatur-Erhöhung war also: 115° C.

Zum dritten Versuch endlich wurden 68,52 Grammen Aetzkali in eben so viel Wasser von 16°9 C. gelöst, das Thermometer stieg dabei bis auf 133°4 C. Die Temperatur-Erhöhung für diesen Fall war daher: 116°5 C.

Man kann also als Folge des eben Angeführten annehmen, dass wenn Aetzkali in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst wird, welches die Temperatur von 17° C. hat, die dabei eintretende Temperatur-Erhöhung im Mittel 115°6 C. betrage, dass daher das Thermometer in der Flüssigkeit von 17° C. bis zu 132°6 C. steigen werde.

Löslichkeit des salpetersauren Ammoniaks, $H_3N.NO_5$, $2HO$, in Alkohol. Nach Wittstein?*) ist das salpetersaure Ammoniak in Alkohol leicht löslich.

Bei meinem Versuche wandte ich Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten Gehalt an und fand, dass Ein Theil salpetersaures Ammoniak 2,293 Theile des Alkohols von 25° C. zur Lösung bedürfen. Hundert Theile Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten lösen also bei 25° C. 43,61 Theile salpetersaures Ammoniak.

Löslichkeit des schwefelsauren Ammoniaks H_4NO, SO_3, in Alkohol. Nach Berzelius**) ist das schwefelsaure Ammoniak unlöslich in Alkohol, dessen Dichte weniger als 0,850 beträgt. 1000 Theile Alkohol von 0,872 lösen nach demselben 6 Theile des Salzes, von 0,905 Dichte hingegen 11 Theile schwefelsaures Ammoniak.

Ein von mir angestellter Versuch ergab, dass sich ein Gewichtstheil schwefelsaures Ammoniak bei 24°3 C. in 217,4 Theilen Alkohol von 66,8 Gewichtsprocenten löse, oder: Hundert

---

*) Wittstein, Etymologisch-chemisches Handwörterbuch. II. Bd. S. 448.

**) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. III. Bd. S. 297.

Theile Alkohol lösen unter den eben angegebenen Umständen 0,46 Theile schwefelsaures Ammoniak.

Löslichkeit des chlorsauren Kali, KO, ClO_5, in Alkohol. Im Jahre 1846 habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Schrötter versucht, die Löslichkeit des chlorsauren Kali in Alkohol von 77,1 Gewichtsprocenten und bei einer Temperatur von 16° C. zu bestimmen. Die damals erhaltenen Zahlen sind folgende:

Ein Gewichtstheil des Salzes löst sich in 119,80 Theil. Alkohol
„ „ „ „ „ „ „ 120,05 „ „
„ „ „ „ „ „ „ 119,95 „ „
„ „ „ „ „ „ „ 120,10 „ „

Es löst sich also im Mittel Ein Theil chlorsaures Kali bei 16° C. in 120 Theilen Alkohol von 77,1 Gewichtsprocenten*), oder: Hundert Theile des angewandten Alkohols lösen bei 16° C. 0,833 Gewichtstheile chlorsaures Kali.

Löslichkeit des salpetersauren Natrons, NaO, NO_5, in Alkohol. Ueber die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol findet man nur unbestimmte und sogar widersprechende Angaben, denn nach Meissner**) ist das salpetersaure Natron in siedendem Alkohol löslich, nach Wittstein***) hingegen ist es in Weingeist unlöslich.

Ich stellte meine Versuche mit Alkohol von 61,4 Gewichtsprocenten an und fand Folgendes:

Temperatur.	Angewandte Flüssigkeit.	Salzgehalt.
26°0 C.	17,966 Grammen	3,1210 Grammen
26,2 „	15,234 „	2,6985 „
25,9 „	17,524 „	3,1010 „

Ein Gewichtstheil salpetersaures Natron löst sich daher bei 26°0 C. in 4,706 Theilen Alkohol von 61,4 Gewichtsprocenten, oder: Hundert Theile dieses Alkohols lösen 21,248 Theile salpetersaures Natron bei 26°0 C.

---

*) Diese Bestimmung wurde in Prof. Schrötter's Chemie aufgenommen und ging von da in Wittstein's Etymologisch-chemisches Handwörterbuch, I. Bd. S. 313, jedoch mit einem Druckfehler über, da es dort statt 80 Volumprocenten, 83 Volumprocente heissen soll.

**) Meissner's Neues System der Chemie. 2. Aufl. II. Bd. S. 50.

***) Wittstein, Etymologisch-chemisches Handwörterbuch. II. Bd. S. 452.

Löslichkeit des Schwefels in Alkohol. Ueber die Menge Schwefel, welche der Alkohol zu lösen vermag, findet man ziemlich viele, aber wenig übereinstimmende Daten. So führen Lauragais und Favre an, dass Ein Theil Schwefel 20 Theile erwärmten fast absoluten Weingeist zur Lösung bedürfe; nach Meissner*) löst sich Ein Theil Schwefel in 500 Theilen Alkohol. Nach einer andern Angabe**) braucht Ein Gewichtstheil Schwefel 600 Theile kochenden Alkohols von 40 Grad Beaumé zur Lösung und nach Pelouze und Fremy***) sind hierzu nur 200 Theile Alkohol nöthig. Ich suchte die Löslichkeit des Schwefels in absolutem Alkohol bei 15° C. zu bestimmen. Die hierzu benutzten Schwefelblumen wurden in einer Reibschale sehr fein zerrieben, dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen und zuletzt bei 100° C. getrocknet. Die Einzelheiten der Versuche sind:

Temperatur.	Angewandte Flüssigkeit.	Schwefelgehalt.
14°90 C.	4,9055 Grammen	0,0025 Grammen
15,08 „	9,1500 „	0,0048 „
15,12 „	8,4372 „	0,0045 „
15,02 „	10,1840 „	0,0052 „

Ein Theil Schwefel braucht also im Mittel 1926,7 Theile absoluten Alkohol von 15° C. zur Lösung, oder: Hundert Theile absoluten Alkohols lösen bei 15° C. 0,0519 Theile Schwefel.

XXIX.

Ueber die galvanische Versilberung.

Von

E. Thomas u. ***V. Dellisse.***

(Compt. rend. tom. XXXIV, Nr. 15, 556.)

Die schönen Untersuchungen von Ruolz und Elkington haben bewiesen, dass nicht alle Auflösungen von Silbersalzen

---

*) Neues System der Chemie. III. Bd. S. 111.

**) *Journal de Chimie médicale.* II. B. S. 587.

***) Pelouze et Fremy, *Cours de Chimie générale.* III. Bd. S. 388.

mit Hülfe der Säule einen Absatz von zusammenhängendem, anhaftenden, metallischen Silber geben, dass diese Eigenschaften nur gewissen Lösungen zukommen, und dass folgende Bedingungen dazu erforderlich sind: 1) die Flüssigkeit muss hinreichend die Elektricität leiten; 2) es darf sich unterm Einfluss des elektrischen Stromes nur Silber daraus abscheiden; 3) die Flüssigkeit darf das zu bedeckende Metall nicht angreifen; 4) die Flüssigkeit muss eine alkalische Reaction haben. Diesen vier Bedingungen hat Bouilhet eine fünfte, nach ihm unumgänglich nothwendige hinzugefügt, dass die Flüssigkeit ein Doppelsalz von Silber und einem fixen Alkali enthalten muss, welches beim Zersetzen die Versilberung veranlasst.

Nur zwei Reihen von Auflösungen entsprechen diesen Bedingungen: 1) die Lösungen des Silbers in den alkalischen Cyanüren, welche bis jetzt allein constante und in jeder Hinsicht befriedigende Resultate geliefert haben; 2) die Auflösungen von Silber in dem unterschwefligsauren Natron oder Kali, welche zwar Anzeichen von Versilberung geben, aber solchen Veränderungen in der Dicke und der Anhaftung des niedergeschlagenen Silbers unterworfen sind, dass diese unterschwefligsauren Salze ungeachtet ihres niedrigen Preises die alkalischen Cyanüre nicht ersetzen können.

Die Salze des Ammoniaks, von denen mehrere das Silberoxyd leicht und in grosser Menge auflösen, sind nach Elkington nicht zu Auflösungen geeignet, welche eine Versilberung bewirken sollen. Wir haben indessen gerade auf diese Reihe von Verbindungen unsere Untersuchungen gerichtet.

Wir haben uns zuerst überzeugt, dass kein Ammoniaksalz, weder neutrales noch alkalisches, welches Silberoxyd in wässeriger Lösung enthielt, metallisches Silber in constanter und adhärirender Schicht absetzen kann. Das Ammoniak tritt an den negativen Pol, zerstört den sich bildenden Niederschlag und greift das zu bedeckende Metall an.

Wir erhielten den ersten Erfolg, als wir Alkohol als Vehikel anwandten, den wir mit salpetersaurem Ammoniak sättigten, um das Bad leitend zu machen, alsdann lösten wir darin möglichst neutrales salpetersaures Silberoxydammoniak auf.

Obwohl dieses Bad eine dicke und adhärirende Versilberung gab, so war es doch zu vielen Zufälligkeiten unterworfen. Ein

zu grosser Alkaligehalt der Flüssigkeit, die Temperaturerniedrigung, die Gegenwart der geringsten Spuren von Chlorüren verhinderten ein gutes Resultat; ausserdem gehörte ein beträchtlicher Aufwand von Elektricität dazu, und das Kupfer musste, um einen Silberniederschlag zu erhalten, schon mit einem Häutchen dieses Metalles durch das Weissmachen überzogen sein.

Wir gelangten so zu der Ueberzeugung, dass die Versilberung wesentlich von der reducirenden Eigenschaft des Bades abhänge, und eine grosse Anzahl von Versuchen liessen uns erkennen, dass die alkalische Beschaffenheit, wiewohl sie eine nothwendige Bedingung sei, doch bei Anwendung von Ammoniaksalzen ein absolutes Hinderniss ist; dass die saure Beschaffenheit des Bades durchaus nicht nachtheilig und in diesem Falle unumgänglich nothwendig sei, insofern sie von einer sauerstoffbegierigen Säure herrührt, die auch das Kupfer nicht stark angreift.

Wir erinnern hier, dass wir nicht versucht haben, die Art der Wirkung der alkalischen Cyanüre bei der Versilberung zu bestimmen, sondern nur die Bedingungen aufzufinden, unter welchen es unmöglich wäre, bei Anwendung gelöster Ammoniaksalze metallisches Silber auf Kupfer niederzuschlagen.

Wir theilen hier unsere hauptsächlichsten Erfahrungen mit:

1. Es kann nur diejenige Auflösung von Silber in einem Ammoniaksalze einen constanten und anhaftenden Silberniederschlag geben, welche eine freie, Sauerstoff anziehende Säure enthält, wie phosphorige, schweflige, unterphosphorige, und unterschweflige Säure. Dennoch giebt das neutrale oder alkalische unterschwefligsaure Ammoniak keine gute Versilberung; man erhält sie damit, sobald man es mit einer Sauerstoff anziehenden Säure sauer macht.

2. Nicht alle Sauerstoff anziehende Säuren geben Erfolg: so die salpetrige Säure, welche wahrscheinlich zu grosse Verwandtschaft zu dem zu bedeckenden Metall hat.

3. Nicht alle Auflösungen von Ammoniaksalzen, welche das Silberoxyd aufzulösen vermögen, geben einen guten Erfolg; es muss ausserdem die Auflösung des Silbers beständig sein; so versilbert das saure schwefligsaure Ammoniak anfangs, aber bald wird es schnell durch die Säule zersetzt und das Silber wird fast gänzlich gefällt.

Wird aber der Auflösung von saurem schwefligsauren Ammoniak unterschwefligsaures Ammoniak zugesetzt, so wird es fähig ein beständigeres Silberbad zu liefern, welches bessere Resultate giebt.

4. Die Gegenwart eines Doppelsalzes von Ammoniak und Silber ist keine genügende Bedingung, damit das Bad versilbere: denn die neutrale Auflösung des Doppelnitrates von Ammoniak und Silber versilbert nicht; sie giebt Zeichen von guter Versilberung, wenn sie mit schwefliger Säure gesättigt wird. Eben so verhält es sich mit dem schwefelsauren Doppelsalze, in Folge der Beständigkeit des Bades, und noch mehr mit dem unterschwefligsauren Doppelsalze.

5. Die Gegenwart eines Doppelsalzes von Silber und irgend einem Alkali ist nicht eine nothwendige Bedingung, damit das Bad versilbere. Denn nach den Angaben von Regnault giebt das citronensaure Silberoxydul, welches durch Einwirkung von Wasserstoff auf citronensaures Silberoxyd (kalt gefälltes, um die Bildung von Aconitsäure zu verhindern) erhalten wird, eine Auflösung, welche gut versilbert, die sich aber wegen ihrer Zersetzbarkeit am Licht nicht verwenden lässt. Auch das salpetrigsaure Silberoxyd giebt anfangs eine gute Versilberung, allein sie wird bald beeinträchtigt durch die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu dem Kupfer.

6. Es scheint uns, dass in den von uns versuchten Bädern das Ammoniaksalz keinen andern Zweck hat, als das Silber in Auflösung zu erhalten, während die Fähigkeit zu versilbern gänzlich von der Gegenwart einer freien, Sauerstoff anziehenden Säure herrührt. In der That hat diese Säure nur die Wirkung das Ammoniak zu verhüllen, ohne das Kupfer anzugreifen, denn, wenn das Bad mit Schwefelsäure angesäuert wird, giebt es keine Versilberung. Indessen kann man sich überzeugen, dass, wenn gut gereinigte Kupferspäne mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt werden, dieses Metall nicht bemerklich angegriffen wird, während die schweflige Säure sie unter den nämlichen Verhältnissen sehr bemerklich angreift.

7. In den von uns versuchten Bädern giebt die Platinanode bessere Resultate als die Silberanode. In der That löst sich die Silbernode, sowohl in diesen Bädern als in denen von

Cyanüren nicht in dem Verhältniss, als sich das Silber an der Kathode abscheidet; es wird ausserdem eine beträchtliche Menge Silber der Anode angegriffen, welches sich in Form eines basischen Salzes niederschlägt. Nur bei den Bädern der Cyanüre muss man die lösliche Anode anwenden um die Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zu vermeiden, während die Entwickelung der schwefligen oder der unterschwefligen Säure keine Nachtheile mit sich führt.

8. Die Reinigung der zu versilbernden Stücke muss je nach der Reaction des Bades variiren, um Adhärenz zu erhalten: die Reinigung mit Säuren giebt nur bei sauren Bädern Adhärenz; sie zerstört im Gegentheil die Adhärenz in den alkalischen Bädern. Diess rührt vielleicht von dem verschiedenartigen Molekularzustand des Kupfers her, den es erhält, je nachdem es mit Bimstein und mit Kali, oder in einem sauren Bade gereinigt worden ist.

Das Bad, welches uns die besten Resultate geliefert hat, ist eine Mischung von 8 Grad doppeltschwefligsaurem und saurem unterschwefligsauren Ammoniak, in welchem Silberoxyd oder ein unlösliches Silbersalz, wie z. B. Chlorsilber gelöst wird.

Dieses Bad, welches Bedingungen zu unterliegen scheint, die sich gänzlich von den bis jetzt für nothwendig gehaltenen unterscheiden, hat vor den Bädern der Cyanüre den wichtigen Vortheil, dass es nicht nachtheilig auf die Gesundheit der damit arbeitenden einwirkt. Dieses Bad ist weniger kostspielig, da die dazu gehörigen Salze geringen Werth haben, und es wird von ihnen weniger erfordert als von den alkalischen Bädern, da es sehr gut die Elektricität leitet.

XXX.

Ueber die Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie.

Von

J. J. Pohl.

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften.)

Im Mai des Jahres 1847, mich vorübergehend mit Photographie behufs Copirung von Maschinen-Modellen etc. beschäftigend, kam ich auf die Idee, die Einwirkung von Schwefelammonium, das einen Ueberschuss von Schwefel gelöst enthielt, auf ein mittelst Gallussäure hervorgerufenes und bereits durch unterschwefligsaures Natron fixirtes Bild zu versuchen, in der Hoffnung, den braunen Ton desselben durch die Bildung von Schwefelsilber in Schwarz zu verwandeln. Die vorhergehende Behandlung war jedoch der Art, dass sich am Papier kein Chlorsilber gebildet haben konnte. Ich benutzte eine Flüssigkeit, welche auf einen Gewichtstheil concentrirtes Schwefelammonium dreissig Theile Wasser enthielt, liess das Bild ungefähr 10 Minuten in derselben eingetaucht und wusch es nachher sorgfältig mit Wasser ab. Die braunrothe Farbe des Bildes war wirklich, wie ich vorausgesetzt, in eine schön dunkelschwarzbraune übergegangen, ohne dass die Schärfe des Bildes dabei gelitten hatte. Ich benutzte nun die Einwirkung der Dämpfe des concentrirten Schwefelammoniums auf ein wie früher dargestelltes Bild, um noch schwärzere Tinten zu erlangen; der Erfolg war aber nicht der erwartete, denn statt einer schwarzen Photographie erhielt ich nach etwa 8 Minuten ein eigenthümlich fahlfarbiges Bild, das jedoch die volle Schärfe beibehalten und Aehnlichkeit mit dem Grundtone der sogenannten Tonabdrücke hatte. Wiederholte Versuche gaben immer dasselbe Resultat, es war also festgestellt, dass man, nach vorausgegangener Fixirung des photographischen Bildes, mittelst unterschwefligsaurem Natron, durch Anwendung von Schwefelammonium, je nach der Concentration desselben,

zweierlei Farbentöne, einen schwarzbraunen und einen fahlfarben hervorbringen könne.

Ich versuchte nun unter sonst gleichen Umständen die Einwirkung des Schwefelammoniums, ohne vorhergegangene Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron — und mit gleichem Erfolge wie früher; ja fortgesetzte Versuche zeigten, dass nach Einwirkung von Schwefelammonium auf das hervorgerufene Bild die Fixation mittelst des Natronsalzes völlig entbehrlich sei, das Schwefelammonium also selbst fixirend wirke, und dass man es ganz in seiner Macht habe, damit schwarzbraune oder fahlfarbige Bilder zu erzeugen. Es zeigte sich ferner, dass die mit Schwefelammonium fixirten Photographien eben so gut, wenn nicht besser, nach dem Auswaschen dem Lichte Widerstand leisten, als die mit unterschwefligsaurem Natron fixirten, welche, wenn diese letzte Operation nicht mit der äussersten Sorgfalt vorgenommen wird und wenn sie nicht retouchirt sind, nach zwei bis drei Jahren immer etwas an Intensität verlieren. Mit Schwefelammonium im Jahre 1847 fixirte Bilder haben jetzt noch ihre volle Kraft beibehalten.

Die eben beschriebenen Versuche waren an Bildern angestellt, welche als lichtempfindliche Substanz kein Chlorsilber enthielten, ich liess aber ebenfalls Schwefelammonium auf ein nach Blanquard-Evrárd's Verfahren erzeugtes positives Bild einwirken, das also mittelst Chlorsilber entstanden und wegen Nichtversetzen des unterschwefligsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd rothbraun erhalten war. Unmittelbar nach dem Eintauchen in verdünntes Schwefelammonium nahm die Photographie eine schwärzliche Farbe an, wurde aber dann immer blasser und blasser, die Contouren verwaschener, bis endlich das Bild nach ungefähr 10 Minuten vollkommen verschwunden war. Dieser Uebelstand zeigte sich jedesmals, so oft das bildgebende Papier mit Chlorsilber imprägnirt war; es ist also die Anwendung des Schwefelammoniums als Farbenverwandlungs- und Fixationsmittel bei gleichzeitiger Benutzung von Chlorsilber unstatthaft.

Ich will nun das Verfahren genau angeben, mittelst welchem ich die besten positiven Photographien erhielt, wünschend, dass Andere, denen mehr Zeit und Gelegenheit zu Gebote steht, die Wirkungen des Schwefelammoniums näher studieren mögen,

welches, so viel mir bekannt, in der Photographie noch nicht verwendet wurde.*)

A. Positive Lichtbilder, schwarzbrauner Ton.

1. Ueberstreichen des Papiers**) mit einer Flüssigkeit, welche aus gleichen Theilen einer concentrirten kalten Lösung von Gallussäure in Wasser und einem Theil salpetersauren Silberoxydes in 16 Theilen Wasser besteht. Das Ueberstreichen geschieht mittelst eines Baumwollbüschchens.

2. Sorgfältiges Abtrocknen des überstrichenen Papiers zwischen Fliesspapier.

3. Exposition im Copirrahmen der Einwirkung des Lichtes durch 2 bis 5 Minuten.

4. Hervorrufen des Bildes mittelst concentrirter Gallussäure-Lösung, durch Schwimmenlassen auf derselben mit abwärts gekehrter Bildseite.

5. Abspülen mit Wasser, am besten mit einer Spritzflasche, dann Schwimmenlassen des Bildes durch 15 Minuten in reinem Wasser und darauf folgend wiederholtes, sorgfältiges Abspülen mit Wasser.

6. Eintauchen in gelbes Schwefelammonium, 1 Theil des concentrirten Präparates mit 25 Theilen Wasser versetzt***), bis die gewünschte Farbe zum Vorschein kommt.

7. Vollständiges Auswaschen zuerst durch Durchziehen in kaltem Wasser, dann aber durch öfteres Abspülen mit heissem Wasser mittelst der Spritze†).

---

*) In der Daguerreotypie, d. h. Darstellung der Lichtbilder auf Metallplatten, wurde das Schwefelammonium bereits von Prechtl (Martin, Handbuch der Photographie, Wien 1841, S. 99) zur Farbenveränderung in Anwendung gebracht.

**) Das von mir benutzte Papier ist das unter dem Wasserzeichen *„Whatmann Turkei-Mill"* im Handel vorkommende.

***) Das Schwefelammonium wird erhalten, wenn man käufliches, concentrirtes Ammoniak mit Schwefel-Wasserstoffgas sättiget und die so erhaltene Flüssigkeit im unverdünnten Zustande in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt, in welche man etwas Schwefelblumen bringt.

†) Viele Photographen haben die Gewohnheit, das Bild beim Auswaschen 12 Stunden und länger im Wasser liegen zu lassen, was nur schädlich ist, da hierdurch nicht blos ein Zeitverlust entsteht, sondern

8. Völliges Trocknen, zuerst zwischen Fliesspapier, dann an freier Luft.

B. Positive Lichtbilder, fahlfarbener Ton.

Die Erzeugung dieser Lichtbilder ist bis zu Nr. 6 mit der so eben beschriebenen identisch. Um aber dann den fahlen Farbenton hervorzubringen, wird in eine viereckige flache Porzellantasse so viel concentrirtes Schwefelammonium gebracht, dass der Boden derselben damit bedeckt ist, dann die Tasse mit einer Glasplatte bedeckt, die an ihrer unteren, der Flüssigkeit zugewandten Seite das zu fixirende Bild trägt, welches im feuchten Zustande mit Leichtigkeit an dem Glase haften bleibt. Es ist auf diese Weise das Bild den Dämpfen des Schwefelammoniums ausgesetzt, welche man durch 10 Minuten einwirken lässt, worauf die Operationen Nr. 7 und 8, wie früher angegeben, vorgenommen werden.

Ich kann nicht umhin, hier noch auf eine besondere Anwendungsart der Photographie aufmerksam zu machen. Nimmt man irgend einen dünnen Pflanzenbestandtheil, wie z. B. ein Blatt, und macht davon im Copirrahmen nach einer der gebräuchlichen Verfahrungsarten für positive Bilder einen Abdruck, so erhält man ein ausserordentlich scharfes negatives Bild des Blattes, an welchem die feinsten Verästelungen etc. wahrnehmbar und mit einer Treue wiedergegeben sind, welche kein Zeichner hervorzubringen im Stande ist. Das so erhaltene negative Bild kann nun wieder zur Erzeugung von vielen positiven dienen, allein es geht dabei etwas von der Schärfe der Zeichnung verloren. Ich mache die Pflanzen-Physiologen und Botaniker auf diesen Umstand besonders aufmerksam, weil vielleicht durch dieses einfache Verfahren, wenn es zweckmässig angewandt wird, Gelegenheit gegeben ist, das Studium dieser beiden Wissenschaften bedeutend zu erleichtern.

---

auch die beabsichtigte Reinigung nicht vollkommen erfolgt, und überdiess noch durch Aufquellen der Papierfaser die Schärfe der Contouren verloren geht.

XXXI.

Ueber die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen.

Von

Jules Lefort.

(*Compt. rend. tom. XXXIV, Nr.* 13, 488.)

In dieser Abhandlung werde ich die verschiedenen Verbindungen, welche das Eisenoxydul und das Eisenoxyd mit einander bilden, kennen lehren und die Salze untersuchen, welche diese copulirten Oxyde bei der Vereinigung mit Säuren liefern können.

Alle bisher vorgeschlagenen Mittel, das Eisenoxyduloxyd, was genau durch gleiche Aequivalente Oxydul und Oxyd ausgedrückt wird, zu erhalten, haben nur wenig befriedigende Resultate geliefert. Der Aethiops martialis, welchen man gewöhnlich als Typus dieser Art von Verbindungen ansieht, giebt bei der Analyse Resultate, die je nach der angewandten Darstellungsweise variiren. Der Eisenhammerschlag hat ebenfalls keine bestimmte Zusammensetzung. Diese Verbindung enthält um so mehr Eisenoxyd, je weniger das metallische Eisen erhitzt würde.

Um diese verschiedenen Unannehmlichkeiten zu vermeiden, versuchte ich das Eisenoxyduloxyd auf nassem Wege chemisch rein und in Säuren löslich zu erhalten. Ich bemerkte bald, dass das Eisenoxydul und Eisenoxyd sich mit einander in zwei Verhältnissen vereinigen und zwei Doppeloxyde mit Hydratwasser liefern können.

Das erste ist ein salzartiges Oxyd von der Formel:

$$2(FeO + Fe_2O_3) + 3HO$$

und das zweite ein indifferentes Oxyd von der Formel:

$$6FeO + Fe_2O_3 + 4HO,$$

welche der gleich ist, welche Mosander dem Eisenhammerschlag gegeben hat.

Beide Oxyde sind schwarz, werden von Magnet angezogen, und besitzen Eigenschaften, welche sie sofort unterscheiden

lassen. So bildet das erstere mit Säuren Salze, welche ich sorgfältig studirt habe, das zweite zersetzt sich unter denselben Verhältnissen in Eisenoxydul- und Oxydsalze, welche getrennt krystallisiren.

Ich bezeichne das erstere mit dem Namen *Eisenoxyduloxyd* und das zweite mit dem Namen *Oxyd des Hammerschlages*. Die Stelle des letztern findet sich natürlich neben dem rothen Manganoxyd, welches sich bei der Berührung mit Säuren in Manganoxydul- und Oxydsalze zersetzt, man könnte es auch *Eisenoxydulferrat* nennen.

Ich erhalte diese beiden Oxyde vollkommen rein, wenn ich zur Darstellung des ersteren eine aus gleichen Aequivalenten von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd gebildete Auflösung und zur Darstellung des zweiten eine aus 6 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und einem Aequivalent schwefelsaurem Eisenoxyd gebildete Auflösung in überschüssige kochende Aetzkali- oder Aetznatronlauge giesse.

Wenn die Fällung in einer kochenden Flüssigkeit vorgenommen wird, so werden die Niederschläge so cohärent, dass sie im Momente ihrer Bildung an der Luft unveränderlich werden und selbst mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen werden können, ohne Sauerstoff zu absorbiren.

Das Eisenoxyduloxyd bildet mit den Säuren sehr bestimmte salzartige Verbindungen, ihre Bereitung ist aber im Allgemeinen langwierig: einestheils weil sich dieses Oxyd nur nach langer Berührung in Säuren löst, anderntheils weil die Concentration der Flüssigkeiten nur über Schwefelsäure geschehen kann, da sie sich bei einer Temperatur von 40° zersetzt.

Aus diesem Grunde vermochte ich auch nicht ein allgemeines Studium aller Salze zu unternehmen, welche dieses Oxyd liefern kann; ich hoffe aber, dass in Folge dieser Angaben später die ganze Reihe von Salzen bekannt werden wird.

Die löslichen Salze haben wenig Bestreben regelmässige krystallinische Formen anzunehmen; alle haben Syrupsconsistenz ehe sie Krystalle bilden. Die unlöslichen verändern sich an der Luft wenig.

Gegen die wichtigeren Reagentien verhalten sie sich auf folgende Weise:

Kalk, Natron und Ammoniak, in der Kälte	Sehr dunkelgrüne, fast schwarze Niederschläge aber nur, wenn das Salz in das Alkali gegossen wird.
Neutrale, kohlensaure Alkalien	Hellrothe Niederschläge von Eisenoxyd.
Doppeltkohlensaure Alkalien	Gelbrothe Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung.
Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium	Schwarzer, an der Luft unveränderlicher Niederschlag.
Arsenigsaures Natron	Zeisiggelber Niederschlag.
Arseniksaures Natron	Weisser Niederschlag.
Phosphorsaures Natron	Weisser, an der Luft unveränderlicher Niederschlag.
Bernsteinsaures Ammoniak	Blassrother Niederschlag.
Benzoësaures Ammoniak	Fleischrother Niederschlag.
Gerbsäure	Sehr intensiv schwarzer Niederschlag.
Cyankalium	Sehr intensiv blauer Niederschlag.
Gelbes Blutlaugensalz	Blauer Niederschlag.
Rothes „	Grünlichblauer Niederschlag.

Die von mir untersuchten Salze haben folgende Formeln:

Chlorür	$4Cl$	$\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe_2'\end{matrix}\right\}+15HO$
Cyanür	$4C_2N$	$\left\{\begin{matrix}Fe\\Fe_2\end{matrix}\right\}+7HO$
Carbonat	$2CO_2$	$\left\{\begin{matrix}3FeO\\3Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+10HO$
Sulphat	$4SO_3$	$\left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+2HO$
Anderes Sulphat	$4SO_3$	$\left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+2SO_3Fe_2O_3+16HO$
Jodat	$4JO_5$	$\left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+7HO$
Chromat	$4CrO_3$	$\left\{\begin{matrix}FeO\\Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+3HO$
Arsenit	$4ArO_3$	$\left\{\begin{matrix}2FeO\\2Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+14HO$
Arseniat	$4ArO_5$	$\left\{\begin{matrix}4FeO\\4Fe_2O_3\end{matrix}\right\}+32HO$

Phosphit	$4PO_3 \left\{\begin{matrix}2FeO \\ 2Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 15HO$
Phosphat	$4PO_5 \left\{\begin{matrix}2FeO \\ 2F_2O_3\end{matrix}\right\} + 20HO$
Oxalat	$4C_2O_3 \left\{\begin{matrix}FeO \\ Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 10HO$
Acetat	$4C_4H_3O_3 \left\{\begin{matrix}FeO \\ Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + 4HO$

Unter diesen Verbindungen verdient vorzüglich das Cyanür die Aufmerksamkeit. Alle meine Versuche lassen mich vermuthen, dass die verschiedenen blauen Körper, welche mittelst der Doppelcyanüre und den Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen erhalten werden, zuertheilten Formeln sich unter eine allgemeine Formel bringen lassen, welche durch das in meiner Abhandlung angegebene Eisencyanürcyanid repräsentirt wird. Die einfachen Cyanüre des Kalium, Natrium oder des Quecksilbers liefern, wenn sie in ein lösliches und saures Salz der Eisenoxyduloxydreihe gegossen werden, sofort blaue Niederschläge, welche alle dieselbe Zusammensetzung besitzen. Die Einwirkung der Wärme auf das Eisencyanürcyanid oder das reine Berlinerblau, zeigt, dass die wirkliche Formel so dargestellt werden muss.

$$4C_2N + \left\{\begin{matrix}FeO \\ Fe_2O_3\end{matrix}\right\} + HO + 6HO$$

In der That verliert es von $90 - 200^0$ erhitzt 6 Aeq. Wasser. Was das letzte Aequivalent anbetrifft, so ist diess ein integrirender Bestandtheil des Salzes.

XXXII.

Ueber den Triphylin von Bodenmais.

Von

Rammelsberg.

(Pogg. Ann. LXXXV, 439.)

Da die Analysen dieses Minerals von Fuchs*) und Baer**) so wenig mit einander übereinstimmten, hat Ram-

*) S. d. Journ. III, 98.

**) S. d. Journ. XLVII, 462.

melsberg dasselbe noch einmal untersucht und zwar sowohl durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, als auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, um Phosphorsäure, Eisen und Mangan möglichst genau zu bestimmen. Aus der salzsauren Lösung wurde nach der Entfernung des Eisens und Mangans durch Schwefelammonium die Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd und kohlensaures Ammoniak gefällt und Natron und Lithion wurden als Chlorüre durch Aether-Alkohol getrennt. Das spec. Gew. des Triphylins war 4. Vier Analysen lieferten in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	Mittel	Sauerstoff		
$\ddot{\dot{P}}$	39,35	41,32	40,22	41,98	40,72	22,82		
$\dot{Fe}$	41,42	42,15	37,30	39,01	39,97	8,87	11,06	15,53
$\dot{Mn}$	9,43	8,11	10,98	10,69	9,80	2,19		
$\dot{Li}$	7,08	—	7,48	—	7,28	4,00	4,87	
$\dot{Na}$	1,07	—	1,83	—	1,45	0,37		
$\dot{K}$	0,35	—	0,82	—	0,58	0,10		
$\dot{H}$	1,28	—	—	—	—			
$\ddot{Si}$	—	0,09	0,40	—	0,25			

Demzufolge ist der Triphylin ein Doppelsalz nach der Formel

$$3\dot{R}_3\ddot{\dot{P}} + 2\dot{R}_4\ddot{\dot{P}}$$

oder nach der Analyse 1. berechnet, in welcher das Sauerstoffverhältniss der

$$\ddot{\dot{P}} : \dot{R} = 10 : 7 \text{ ist, } = \dot{R}_3\ddot{\dot{P}} + \dot{R}_4\ddot{\dot{P}}.$$

Wenn der Triphylin verwittert, verliert er Alkali, nimmt Wasser auf und Eisen und Mangan sind dann als Oxyde vorhanden. Solche Krystalle fanden sich z. B. bei Norwich (Massachusets), die nach Craw*) im Mittel aus

*) Sillim. Americ. Journ. 2. Ser. XI, 100.

			Sauerstoff.	
$\ddot{\dot{P}}$	43,00		24,10	
$\ddot{\dot{F}}e$	26,69	8,01	15,27	17,00
$\ddot{\dot{M}}n$	24,00	7,26		
$\dot{C}a$	1,79	0,51	1,73	
$\dot{L}i$	2,23	1,22		
$\dot{H}$	2,07		1,84	
Unlösliches	0,30			

bestehen. Das spec. Gew. ist = 2,876. Härte = 5.

Eine ähnliche Zusammensetzung hat Damour's Alluaudit*), welcher in Chanteloub bei Limoges vorkommt und nelkenbraune Farbe und spec. Gew. = 3,468 besitzt.

Das am Fundorte des Triphylins durch Verwitterung entstandene Mineral enthält nach Fuchs kein Alkali.

Im sogenannten Triplit (Limoges) sind nach Berzelius beide Metalle als Oxydule enthalten in der Verbindung $\dot{R}_4\ddot{\dot{P}}$.

Der Heterosit aus Limoges, welcher äusserlich dem Triphylin sehr gleicht, hat nach R. eine bräunlich-violette Farbe, spec. Gew. = 3,41 und besteht aus

$\ddot{\dot{P}}$	32,18	
$\ddot{\dot{F}}e$	31,46	entsprechend der Formel
$\ddot{\dot{M}}n$	30,01	$\ddot{\dot{R}}_7\ddot{\dot{P}}_4 + 6\dot{H}$
$\dot{H}$	6,35	

Wenn man erwägt, dass die Verbindung $\ddot{\dot{R}}_7\ddot{\dot{P}}_4$ aus einer Oxydulverbindung entstanden ist, so würde diese die Formel $\dot{R}_7\ddot{\dot{P}}_2$ bekommen, d. h. $\dot{R}_3\ddot{\dot{P}} + \dot{R}_4\ddot{\dot{P}}$, welches eben die Formel des Triphylins ist.

**) *Ann. des Mines* 4. Ser. XIII, 341.

XXXIII.

Ueber den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren.

Von

Ch. Daubeny.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. V, 9.)

Als Beitrag zur Lösung der Frage, ob die Pflanzen von den ihnen dargebotenen Salzen eine Auswahl treffen, oder alle ohne Unterschied aufsaugen und assimiliren, hat der Verf. einige Versuche angestellt. Er kann sich nicht zu Liebig's Ansicht bekennen, wonach es nur auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt der Basen in den Pflanzen ankommt, gleichgültig ob ein Alkali durch ein anderes oder sogar durch alkalische Erden ersetzt werde, da eigene frühere Versuche ihn gelehrt hatten, dass Pflanzen mit Wasser, welches ein Strontiansalz enthält, begossen, kaum Spuren von Strontianerde assimilirten, und da bekanntlich die Algen aus dem Seewasser, welches nur unendlich geringe Mengen Kalisalze enthält, doch so viel der letztern aufnehmen. Auch hatte er im Widerspruch mit Will und Fresenius beobachtet, dass Gerste dieselben Mineralbestandtheile enthielt, mochte sie auf der West- oder Ostküste Englands oder in dem Centraldistrict von Oxfordshire gewachsen sein.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt:

Sieben Flecken im botanischen Garten zu Oxford, in allen Beziehungen einander möglichst ähnlich, wurden in vier Abtheilungen gebracht, von denen zwei mit einer ziemlich starken Dosis Pottasche, zwei andere mit einer aequivalenten Menge Soda, zwei mit so viel Kochsalz, als der Soda in der letztern Abtheilung entsprach, bearbeitet wurden, während die siebente Abtheilung nichts bekam. Die Grösse der Flecken war so, dass das zugefügte Kali ungefähr 10 Bushels Kochsalz für den Acker

aequivalent war und den Mengen von Soda und Pottasche für dieselbe Oberfläche des Bodens entsprach, d. h. 7 Pfd. Pottasche auf 20 Pfd. krystallisirte Soda und 9 Pfd. Kochsalz für jeden Flecken. Die in Wasser gelösten Salze liess man von einem Stück steifen Thon absorbiren und diese getrocknete Masse wurde alsdann mit dem Boden der Flecken 2 Fuss unter der Oberfläche aufs Innigste vermischt. Jeder Fleck bekam eine gleiche Menge Gerste als Aussaat und die Ernte wurde getrocknet und gewogen, Stroh und Körner jedes für sich. Von jedem wurde eine Portion eingeäschert und aus dem in Wasser löslichen Theil der Asche die Alkalien nach der üblichen Weise bestimmt.

Das Resultat des Versuchs war:

Gedüngt mit	Zusammen		Und zwar	In 100 Th. d. alkalischen Rückstandes	
				Kali	Natron
Pottasche	Durchschnitt der beiden Ernten	$71\frac{1}{2}$ Pfd.	an Körnern $13\frac{1}{2}$ Pfd.	84,5	15,5
			„ Stroh 58 „	79,5	20,5
Soda	do.	do. 71 Pfd.	„ Körnern $13\frac{1}{2}$ „	76,5	23,5
			„ Stroh $57\frac{1}{2}$ „	72,75	27,25
Kochsalz	do.	do. 78 Pfd.	„ Körnern $14\frac{1}{2}$ „	76,5	23,5
			„ Stroh $63\frac{3}{4}$ „	76,5	23,5
Ungedüngt	Ertrag	63 Pfd.	„ Körnern 11 „	82,5	17,5
			„ Stroh 52 „	79,5	20,5

Die Flecken lieferten:

Obwohl beim Ueberblick dieser Tabelle der Versuch für eine grössere Aufnahme von Natron in den mit Natronsalzen gedüngten Pflanzen zu sprechen scheint, so erinnert doch der Verf. dagegen, dass bei dieser Schlussfolgerung leicht eine Täuschung obwalten könne. Denn zur Zeit des Abschneidens der Ernte circulirt je nach der Feuchtigkeit des Bodens eine grössere oder geringere Menge Saft, welcher natürlich vorwaltend Natronsalze enthält. Diese Salzlösung ist durch mechanische Mittel aus den Zellen der Pflanze nicht zu entfernen und man findet ihren Natrongehalt in der Asche. Daraus folgt aber noch nicht, dass sämmtliches Natron der Asche in der Pflanze assimilirt gewesen sei.

Nimmt man z. B. als normales Verhältniss des Kaligehalts zum Natrongehalt 74 : 9, so erhält man durch Vergleich mit

obiger Tabelle die Quantitäten der Basen, welche im circulirenden Safte sich befinden, auf folgende Weise:

	K	Na	Verhältniss
in ungedüngter Ernte die normale Menge	74	9	
die in Circulation begriffene	8,5	8,5	50 : 50
	82,5	17,5	
in mit Pottasche gedüngter Ernte, normale Menge	74	9	
in Circulation begriffene	10,5	6,5	67 : 33
in mit Soda und Kochsalz gedüngter Ernte normale Menge	74	9	
in Circulation begriffene	2,5	14,5	15 : 85

Man mag gegen diese Erläuterung mancherlei einzuwenden haben, jedenfalls — behauptet der Verf. — bietet sie weniger Schwierigkeit dar, als die Annahme, dass Natron beliebig das Kali ersetzen könne. Denn sonst wäre nicht zu begreifen, dass in den obigen Experimenten in den mit Natronsalzen gedüngten Stücken verhältnissmässig so wenig Natron in die Ernte übergegangen sei, und eben so bei dem mit Pottasche gedüngten Feld so wenig mehr Kali sich vorfindet. Trotz der reichlichen Anwesenheit der Natronsalze sind nur 8 p. C. Natron die äusserste Zunahme, d. h. nur 1 Atom gegen 12 At. Kali, welche hätten verdrängt werden können.

XXXIV.

Ueber einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Producte.

Von

J. Chautard.

(Compt. rend. t. XXXIV, No. 13, 485.)

In einer früheren Abhandlung*) theilte ich mit, dass bei Einwirkung von unterchlorigsaurem Kalk auf Terpenthinöl Chloroform erhalten werde. Ich habe noch andere Untersuchungen über das Terpenthinöl unternommen, deren hauptsächlichste Resultate ich hier mittheile.

*) S. d. J. LV, 117.

1. Durch Einwirkung des unterchlorigsauren Kalkes auf Pfeffermünzöl, Wachholderöl, Kopaivaöl, Lavendelöl, Citronöl, Thymianöl, Rautenöl, Sadebaumöl, Sternanisöl, Estragonöl, Rosmarinöl, Bergamottöl, wird unter denselben Verhältnissen, wie beim Terpenthinöl, Chloroform gebildet.

2. Wird eine Mischung von 100 Theilen Chlorwasserstoffsäure, 25 Mangansuperoxyd und 6 Terpenthinöl destillirt, indem man, ehe das Kochen beginnt, von Zeit zu Zeit umrührt, so erhält man ein saures Wasser und eine klebrige gelbe Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser und von schwach gewürzhaftem Geruch ist. Es entwickelt sich während der Einwirkung kein freies Chlor.

Wenn man, um dieses Product zu reinigen, es zu destilliren versucht, so zersetzt es sich, und bringt fast dieselben Erscheinungen hervor, welche das von Deville erhaltene Terpenthinölchlorür $C_{20}H_{12}Cl_4$ darbietet. Der Siedepunkt steigt schnell bis auf 240°; dann entwickeln sich einige Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, welche sich in dem Maasse, als das Thermometer steigt, vermehren. Sie waren bei 270° so reichlich, dass ich die Arbeit unterbrechen musste. In der Retorte blieb eine schwarze dicke Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten fest wurde. Das Merkwürdige bei der Destillation dieser Flüssigkeit ist, dass sie bei den verschiedenen Veränderungen der Operation verschiedene Farben, gelbe, grüne, blaue, indigblaue und endlich braunschwarze auftreten. Der Mangel an Gleichartigkeit dieser Substanz verhinderte mich, sie einer genauern Analyse zu unterwerfen. Aus Allem werde ich indessen zur Meinung veranlasst, dass sie mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Terpenthinöl direct erhaltenen Terpenthinölchlorür identisch ist.

3. Der unterbromigsaure Kalk lieferte mir bei der Einwirkung auf Terpenthinöl ein dem ganz entsprechendes Product, welches der unterchlorigsaure Kalk gab.

Gelöschter Kalk wird mit Wasser zu einem halbflüssigen, vollkommen homogenen Brei angerührt. Man fügt so lange unter beständigem Umschütteln Brom hinzu, als noch die eigenthümliche Farbe desselben verschwindet. Die Masse erhitzt sich während der Operation und verdickt sich gleichzeitig; es wird

alsdann eine hinreichende Menge Wasser hinzugesetzt, um dem Ganzen die ursprüngliche Consistenz wiederzugeben.

Zu dieser Mischung wird die Hälfte des angewandten Kalkes an Terpenthinöl zugefügt und tüchtig umgeschüttelt, um das Oel in der Masse vollkommen zu emulsioniren. Das Ganze wird in eine Retorte gebracht und erhitzt. Es beginnt bald eine lebhafte Reaction, welche indessen weniger heftig ist als bei dem Chlorür; es entwickelt sich Kohlensäure, und es destillirt eine schwere, ätherartig riechende Flüssigkeit nebst Wasser über. Dieses rohe Product wird durch einige fractionirte Destillationen rectificirt, und man erhält eine Flüssigkeit, welche in allen Eigenschaften die grösste Analogie mit denen des Bromoforms darbietet.

4. Einige mit verschiedenen andern ätherischen Oelen angestellte Versuche lieferten mir den vorigen gleiche Resultate. Dieses veranlasst mich zu glauben, dass das Bromoform eben so wie das Chloroform constante Producte der Einwirkung der unterbromigsauren und unterchlorigsauren Salze auf alle ätherische Oele sind. Ich werde später die numerischen Resultate, welche ich durch die Elementaranalyse dieser Substanzen erhalten habe, mittheilen.

XXXV.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser.

Von

A. Loir.

(Compt. rend. XXXIV, 14. 547.)

(Auszug.)

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs. Wird Schwefelwasserstoff in unter Wasser befindliches Chloroform geleitet, so bildet sich in kurzer Zeit ein reichlicher, krystallinischer, weisser, flüchtiger Niederschlag, von sehr unangenehmem stark knob-

lauchartigen Geruch. Das Chloroform verschwindet vollkommen, wenn das Gas hinreichend lange hindurch geleitet und die Flüssigkeit stark umgeschüttelt wird. Die Gasleitungsröhre verstopft sich oft. Nebenproducte werden nicht gebildet. Wenn Chloroform in eine Kältemischung gestellt und mit trocknem Schwefelwasserstoff gesättigt wird, so bilden sich nur unbedeutende Mengen des krystallinischen Körpers, welcher ohne Zweifel wegen unvollkommenen Austrocknens des Gases und der Apparate gebildet wird; fügt man aber Wasser hinzu, so erzeugt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der krystallinische Körper sofort. Die vollkommen ausgebildeten Krystalle sind vierseitige, flache verlängerte Prismen, deren Base gegen die Kanten geneigt ist.

Dieser Körper kann sehr hart werden und dichte Massen bilden, wenn die Temperatur erlaubt, ihn längere Zeit zu pressen. Er ist sehr flüchtig. Der Luft ausgesetzt verschwindet er allmählich. In ein Glas gebracht sublimirt er nach dem obern Theil des Gefässes. Die Krystalle gruppiren sich zu schönen Verzweigungen und verändern ihre Stelle beim Temperaturwechsel. Sein Geschmack ist frisch, lauchartig, alsdann brennend; ähnlich wie Chloroform. Er ist schwerer wie Wasser und verändert die Reagenspapiere nicht; er schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt von Neuem unter Nullgrad; er brennt leichter als Chloroform. Er zersetzt sich leicht, wenn man ihn trocknen will.

Es ist mir bis jetzt sehr schwer gewesen, ihn bei verschiedenen Operationen identisch zu erhalten. Da man ihn nur durch Pressen vom anhängenden Wasser befreien kann, so enthält er noch mehr oder weniger davon. Demnach habe ich auch noch nicht genau seine Formel, besonders die Anzahl der Wasseraequivalente, welche sich mit dem Chloroform und Schwefelwasserstoff vereinigt haben, bestimmen können.

Die Analyse zeigt, dass das Chloroform und der Schwefelwasserstoff sich zu gleichen Aequivalenten zu dieser Verbindung vereinigt haben.

Selenwasserstoff. Die Bereitung der mit Selenwasserstoff dargestellten Verbindung ist dieselbe, wie die des vorigen Körpers; ihre Eigenschaften sind analog.

Seiner Bildung, seines Ansehens und seiner Reaction zu-

folge scheint dieser Körper dieselbe Zusammensetzung wie der vorige zu haben. Aus Mangel an Material konnte ich seine Analyse nicht ausführen.

XXXVI.

Notizen.

1) Ueber im Glase enthaltene Krystalle.

Bei dem krystallographischen Studium der Silikate wurde Leydolt (*Compt. rend. t. XXXIV, 565*) darauf geführt, die zusammengesetzten Mineralien, wie Achate, zur bessern Unterscheidung ihrer Gemengtheile der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auszusetzen. Der krystallisirte Quarz bleibt unberührt, und bildet Erhabenheiten auf der Fläche des Achates, so dass man, mittelst galvanoplastischen Verfahrens von dieser erhabenen Zeichnung eine vertiefte Copie machen und von dieser Abzüge nehmen kann, welche Radirungen gleichen, und die mit einer Genauigkeit, welche der Grabstichel niemals erreichen kann, die ganze innere so verschiedene und oft so complicirte Bildung der Achate wiedergeben.

Als der Verf. auf dieselbe Weise mit Glas verfuhr, war er erstaunt zu sehen, dass das Glas kein homogener Körper ist, wie auch übrigens seine chemische Zusammensetzung sein mag. Alle Gläser, welche er sich verschaffen konnte, enthielten eine grössere oder geringere Menge vollkommen deutlicher regelmässiger und durchsichtiger Krystalle, welche in der amorphen Substanz eingeschlossen sind. Um sie sichtbar zu machen, hat man nur nöthig, eine Glasplatte der Einwirkung von mit Wasserdampf vermischtem Fluorwasserstoffgas auszusetzen. Die Operation wird unterbrochen, wenn die Krystalle in Folge der Auflösung des amorphen ungebundenen Theiles, welcher in der Regel löslicher ist als jene, blossgelegt worden sind; die so erhaltenen Zeichnungen können auf galvanoplastischem Wege vervielfältigt werden.

Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar: man hat nur nöthig, die Glasplatte unter einer gewissen Neigung in die Mischung selbst von Schwefelsäure und Flussspath, welche zur

Darstellung der Fluorwasserstoffsäure dient, hineinzulegen, so dass ein Theil der Platte in die Flüssigkeit hineinreicht und ein anderer darüber hinaus ragt. Die Krystalle werden alsdann über der Trennungslinie an der der Flüssigkeit zugewendeten Seite der Platte sichtbar.

Diese Krystalle zeigen sich auf der innern Fläche der Gläser, in denen man sehr schwache Fluorwasserstoffsäure aufbewahrt hat; alsdann sind sie aber von abgebrochnen Linien und concentrischen Ringen begleitet, welche denen des Achates ähnlich sind.

Man kann diese Krystalle in den verschiedenen Phasen ihrer Bildung in den Hohofenschlacken verfolgen, und ich habe mich so überzeugt, dass ihre Zahl und ihre Entwicklung wesentlich von dem mehr oder weniger schnellen Erkalten der Masse abhängt.

Uebrigens giebt es natürliche, vollkommen gebildete, reine und durchsichtige Krystalle, welchen eben so wie dem Glase die Homogenität abgeht, wenn sie der Einwirkung der verschiedenen Lösungsmittel unterworfen werden.

---

2) *Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels.*

(Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch.)

Die nachstehende Analyse des Gersdorff'schen Nickels in Würfelform von Thalhof wurde von J. J. Pohl im J. 1846 ausgeführt. Drei Bestimmungen ergaben:

	Bestimmung.		
	I.	II.	III.
Kieselsäure	1,260	1,330	1,284
Antimon, Arsen	8,050	7,966	7,913
Kupfer	0,145	0,205	0,169
Nickel	69,160	67,947	67,850
Eisen	21,150	21,273	—
Kobalt	0,281	0,220	—
Schwefel, Kohle	Spuren	Spuren	Spuren
Summe	100,046	98,941	

Hieraus folgt die mittlere procentische Zusammetzung des rohen Nickels in Würfelform von Thalhof zu:

Kieselsäure	1,291
Antimon } Arsen }	7,976
Kupfer	0,173
Nickel	68,319
Eisen	21,211
Kobalt	0,250
Schwefel, Kohle, Feuchtigkeit und Verlust	0,780
Zusammen:	100,000 Theile.

3) Passiver Zustand des Meteoreisens.

Folgende interessante Thatsachen sind von Wöhler (Pogg. Ann. LIV, 448) über das Meteoreisen mitgetheilt:

Das meiste Meteoreisen ist im sogenannten passiven Zustande, d. h. es reducirt aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kein Kupfer, ausser wenn es darin mit gewöhnlichem Eisen berührt wird oder wenn man zur Lösung einen Tropfen Säure setzt. Wird das reducirte Kupfer abgefeilt, so kommt eine neue passive Fläche zum Vorschein und kein passives Meteoreisen kann durch Abfeilen activ gemacht werden. Dass die Passivität nicht etwa durch die Säure bei Erzeugung der Widmannstätt'schen Figuren hervorgebracht ist, beweisen Stücke, die nie mit Salpetersäure in Berührung kamen.

Als Unterscheidungsmittel für Meteoreisen kann die Passivität nicht dienen, denn es giebt auch actives Meteoreisen. Passiv sind: das Pallas'sche, das von Braunau (1847), Schwetz, Bohumilitz, Toluca, Green-County (N.-Am.), Red-River und vom Cap; activ: das von Lenarto, Chester-County, Rosgata, Mexico, Senegal und das schon geschmiedete von Bitburg.

Das Meteoreisen von Agram, Arva, Atacama und Burlington (N.-Am.) reduciren erst Kupfer, nachdem sie längere Zeit mit der Kupferlösung in Berührung waren.

Die Passivität scheint weder mit dem Nickelgehalt, noch mit der Eigenthümlichkeit, beim Aetzen regelmässige Zeichnung zu bekommen, in Verbindung zu stehen; denn das Eisen von Lenarto, welches 8,45 p. C. Nickel und 0,66 p. C. Kobalt enthält, giebt beim Aetzen die schönsten Figuren; eben so das von Rosgata. Andererseits giebt das Eisen von Green-County mit einem Nickelgehalt von 19 p. C. keine Figuren. Auch zeigte sich,

dass eine künstlich dargestellte Legirung von Eisen und Nickel, die beim Aetzen damascirte Oberfläche bekam, activ war.

Ob dieser Zustand ursprünglich allem Meteoreisen, wenn es auf der Erde ankommt, eigenthümlich ist und erst, wie es bei den activen Arten geschehen sein könnte, im Verlauf einer gewissen, vielleicht sehr langen Zeit vergeht und welche wahrscheinliche Vermuthung man überhaupt von dem Grunde dieser Erscheinung haben kann, darüber müssen ausgedehntere Versuche und Beobachtungen Aufschluss geben.

4) Trennung von Brom und Jod.

O. Henry *(Journ. de pharm. et de chim. t. XXI, Avril 1852, 255)* empfiehlt zur Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von Jod und Brom in Mineralwässern folgendes Verfahren.

25 bis 30 Liter der Flüssigkeit werden mit einer stark sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt; man kann auch zuvor die Flüssigkeit auf drei Viertheile ihres Volumens concentriren, nachdem man zur Bindung des Jods und Broms reines Aetzkali zugefügt hatte. Der durch das Silbersalz entstandene Niederschlag wird gewaschen und dann in ein Gefäss gebracht, welches überschüssige Zinkfeile und verdünnte reine Schwefelsäure enthält. Nachdem die Reduction beendet ist, wird das Silber von der Flüssigkeit, welche schwefelsaures Zinkoxyd, Chlor-, Brom- und Jodzink enthält, abfiltrirt. Ein Theil der Flüssigkeit wird in einem schmalen Glase mit Stärkelösung, der andere Theil mit Schwefeläther vermischt; zu beiden Theilen setzt man Chlorwasser und schüttelt; in der einen Flüssigkeit scheidet sich blaue Jodstärke ab, in der andern wird der Aether durch Brom gelb oder orange gefärbt.

Zur quantitativen Bestimmung des Jods wird die Jodstärke gewaschen, mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gerieben, mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Wasser, mit Ammoniak und nochmals mit Wasser ausgewaschen, wonach das Jodsilber getrocknet und gewogen wird.

Zur quantitativen Bestimmung des Broms wird der bromhaltige Aether mit einer sauren Lösung von salpetersaurem Sil-

beroxyd geschüttelt. Das gebildete Bromsilber wird gewaschen, getrocknet und gewogen.

---

5) *Ueber das Vorkommen der Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen.*

Von Th. Rowney.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. 5, p. 22.*)

Der Verf. hat in einem frühern Aufsatz*) die Anwesenheit der Caprinsäure in dem Fuselöl einiger schottischen Brennereien nachgewiesen und zugleich angedeutet, dass er noch eine andere Säure in dem Destillationsrückstande bemerkte, die nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Er hat nur den Theil des Rückstandes, welcher zwischen 190° und 220° C. übergegangen, mit starker Kalilauge gekocht und die Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die Säure als ölartiger Körper abschied. Sie wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, an Ammoniak gebunden und das Ammoniaksalz durch Chlorbarium gefällt. Aus der Lösung des Barytsalzes setzte sich zuerst caprinsaure Baryterde in Krystallen ab, alsdann bei weiterer Concentration das Barytsalz der gesuchten Säure, welches umkrystallisirt und der Analyse unterworfen, sich als caprylsaure Baryterde auswies. Denn es wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel	berechnet
C_{16}	45,24	45,31	—	—	—	45,28	45,37
H_{15}	7,28	7,42	—	—	—	7,35	7,09
O_3	—	—	—	—	—	—	11,34
$\dot{B}a$	—	—	36,24	36,12	36,04	36,13	36,20

Ob Caprin- und Caprylsäure in den Fuselölen als Amyl- oder Aethylverbindungen vorhanden waren, konnte nicht ermittelt werden, denn es zeigte sich kein constanter Kochpunkt bei der Destillation.

---

*) S. d. J. LIV, 211.

6) *Ueber die Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien.*

Von J. H. Gladstone.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V*, 17.)

Die schönen Resultate, welche Mercer durch Behandlung der Baumwolle mit einer kalten Natronlauge erlangte, sind durch die grosse Industrieausstellung zur Kenntniss des Publicums gekommen; aber die chemische Verbindung ist bis jetzt noch nicht näher erforscht.

Die mit Natron behandelte (*sodaed*) Baumwolle lässt alles Alkali fahren, wenn sie mit reinem Wasser gewaschen wird, und diess Product (*mercerisirte* Baumwolle) ist nicht nur mehr zusammengezogen, so dass grobe Fabrikate das Ansehen der feinen bekommen, sondern es zeigt auch nach dem Färben mehr als gewöhnlich glänzende Farben.

Wenn man die mit Natron behandelte Baumwolle mit absolutem Alkohol wäscht, so nimmt dieser das überschüssige Alkali auf und die mit der Cellulose verbundene Menge bleibt gebunden. Auf diese Weise konnte man die Verhältnisse, in welchen beide Stoffe sich vereinigen, ermitteln. Am besten arbeitet man mit einer Natronlauge von 1,342 spec. Gew. und heissem Alkohol von 0,825 spec. Gew. Ein Eintauchen von 10—30 Minuten ist hinreichend; längere Zeit und concentrirtere Lauge scheinen theilweise Zersetzung und Lösung der Cellulose zu bewirken. Ein Stück Calico von 4 □Z. war nach der Behandlung auf 3 □Z. eingeschrumpft.

Die Versuche wurden folgendermaassen angestellt: die getrocknete und gewogene Baumwolle, nach dem Eintauchen abgepresst und mit Alkohol gewaschen, wurde getrocknet und gewogen, dann das Natron durch Wasser ausgeschieden und als schwefelsaures Salz bestimmt. Fünf Versuche gaben folgendes Resultat:

1.	100	Th.	Baumw.	nahmen	an	Gewicht	zu	um	13,2	Th.	u.	enthielten	9,31 Na.
2.	100	„	„	„	„	„	„	„	16,05	„	„	„	10,30 „
3.	100	„	„	„	„	„	„	„	11,2	„	„	„	10,34 „
4.	100	„	„	„	„	„	„	„	14,8	„	„	„	9,07 „
5.	100	„	„	„	„	„	„	„	17,05	„	„	„	9,41 „
												Im Mittel	9,68

Obwohl die Gewichtszunahmen auf 100 Th. Baumwolle sehr variiren, so ist doch der Natrongehalt ziemlich übereinstimmend

und entspricht 1 Atom $\dot{N}a$ auf $C_{24}H_{20}O_{20}$, welche der Rechnung nach 9,65 p. C. erfordern. Die ungleichen Gewichtszunahmen haben ihren Grund in der starken Hygroskopie der Verbindung.

Dass die Baumwolle durch das Natron eine bedeutende Veränderung erfahren hat ist klar, und wahrscheinlich ist es nur eine physikalische, die, wie das Mikroskop zeigt, in einer Aufschwellung der Zelle der Breite nach (daher das bessere Färbungsvermögen) und einer Contraction der Länge nach besteht, nicht eine chemische; denn die *mercerisirte* Baumwolle giebt mit Schwefel- und Salpetersäure Schiessbaumwolle und schrumpft bei einer Behandlung mit Natronlauge wieder etwas ein.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich also, dass Cellulose sich mit Natron verbinden kann, und zwar je nach der Stärke der Lauge in wechselnden Mengen,*) keinenfalls aber in grössern Mengen als 1 Atom Natron auf $C_{24}H_{20}O_{20}$, und dass Wasser die Verbindung in die ursprünglichen Bestandtheile wieder zerlegt. Aehnlich ist es auch mit Kali der Fall. Ein Calicostück von 14,5 Grm. Gewicht und 3 □Z., in eine sirupsdicke sehr starke Kalilauge getaucht und mit Alkohol von 0,825 spec. Gew. gewaschen, schrumpfte zu 2,7 □Z. ein, wog 17,14 Grm. und hatte 14,27 p. C. $\dot{K}$ aufgenommen. Für die Zusammensetzung $\dot{K}\,C_{24}H_{20}O_{20}$ fordert die Rechnung 14,59 p. C. $\dot{K}$.

---

7) *Ueber Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder.*

Von R. W. Forster.

(*Quarterly Journ. of the Chem. Soc. V*, 28.)

Als der Verf. auf dieselbe Weise wie Keller Kleie und Abschabsel von Häuten mit kohlensaurem Kalk der Gährung unterwarf und dann die Producte auf die nämliche Weise untersuchte, erhielt er im Destillat keinen Buttersäureäther,**) und

*) Mehrere Versuche mit schwächerer Lauge sind hier nicht angeführt. D. Red.

**) In seiner Abhandlung über diesen Gegenstand (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIII, 205) sagt auch Dr. Keller nichts von der Bildung des Buttersäureäthers. Anm. d. Red.

als er den trocknen Rückstand mit Schwefelsäure destillirte, auch keine Essig- und Metacetonsäure. Vielmehr liess sich aus dem letzten Destillat ein Barytsalz darstellen, welches 65,5 p. C. Baryt enthielt und Silbersalze sehr schnell reducirte. Das Hauptproduct der Destillation scheint demnach Ameisensäure zu sein.

---

8) Ueber die Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse.

Von L. R. Le Canu.

(*Journ. de pharm. et de chim. t. XXI, April* 1852, 276.)

In der Grotte von Arudy bei Eaux-Bonnes, welche einer grossen Menge von Fledermäusen zum Aufenthalt dient, sind von diesen Thieren Excremente abgelagert, die ich der Untersuchung unterwarf.

Die feuchte, braune Masse, welche von mehr aromatischem als stinkendem und etwas ammoniakalischem Geruch ist, wurde im Wasserbade getrocknet; sie zeigte eine blättrige Textur. Unterm Mikroskop bemerkte man runzliche, narbige Fäden und farblose durchsichtige und gelbbraune undurchsichtige, durchscheinende Häute; diese waren von dichtem Gewebe, jene aus Schläuchen gebildet, welche zuweilen mit Haaren besetzt waren.

Der eine Theil wurde geglüht, der andere Theil nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt.

Die geglühte Menge lieferte 14 p. C. pulverförmige Asche, sie war fast weiss und enthielt 2 p. C. eines Gemenges von Carbonat, Sulphat, Chlorür, grösstentheils von Kali, denn ihre verdünnte Lösung wurde durch saures Platinchlorid gelb gefällt; 8 p. C. erdige Carbonate und Phosphate, mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd und 4 p. C. Kieselsäure.

Der grössere Theil der kohlensauren Erden musste von den Ausschwitzungen der Wände der Grotte herrühren, in welchen sich Incrustationen zeigten.

Der den Lösungsmitteln unterworfene Theil.

1. Kochender Aether löst 2 p. C. eines Fettes, welches neutral, fest, farblos ist, unter 100° schmilzt, sich auch reichlich in kaltem Aether und in kochendem absoluten Alkohol löst, aus

dem es beim Erkalten zum Theil in undurchsichtigen Flocken abgeschieden wird, die aber in Alkohol von 89 p. C. selbst beim Kochen fast unlöslich ist; ausserdem ein anderes bei der gewöhnlichen Temperatur flüssiges Fett, das aber in absolutem und Alkohol von 89 p. C. löslich ist.

2. Mit Alkohol von 89 p. C., dann mit Alkohol von 52 p. C. behandelt, werden 6 p. C. von Chlorwasserstoffammoniak, schwefelsaurem Alkali, von einem Alkalisalz mit organischer Säure (wahrscheinlich rührte von dieser das Carbonat in der Asche her), und etwas organischer Substanz gelöst.

3. Kaltes destillirtes Wasser löst Spuren von Salzen und organischen Stoffen; diese sind geschmacklos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, bei allen Temperaturen unlöslich in concentrirtem oder schwachem Alkohol.

4. Kochendes destillirtes Wasser löst 2 p. C. einer neutralen thierischen Substanz, welche in Alkohol unlöslich und nicht fähig ist, eine Gallerte zu bilden.

5. Destillirtes Wasser, welches $^1/_{20}$ Aetzkali enthält, löst beim Kochen 59 p. C. einer stickstoffhaltigen Substanz, welche in concentrirtem und schwachem Alkohol, in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, in Ammoniak etwas löslich, in etwas kalihaltigem Wasser selbst in der Kälte reichlich löslich ist, aus welcher Lösung sie durch Schwefelsäure und Salpetersäure wieder gefällt wird; sie ist vielleicht nur Albumin. Unglücklicher Weise hatte ich es vernachlässigt, die ursprüngliche Substanz mit kaltem Wasser zu behandeln, ehe ich sie eintrocknete.

Es war mir unmöglich, Harnsäure aufzufinden.

6. Wasser, welches mit einem Fünftel seines Volumens Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, löst die Phosphate und die Basen der kohlensauren Erden.

Der von allen löslichen Stoffen befreite Rückstand betrug 30 p. C. von der angewandten Masse. Man bemerkte noch in ihm die Membranen und die Fasern, die in der ursprünglichen Masse zu sehen waren: es war nur die Farbe und der grössere Theil der Haare verschwunden.

Ich glaube, dass dieser Rückstand wesentlich aus dem Skelett der Insekten gebildet wird, von denen sich die Fledermäuse ernähren.

9) Ueber die Phosphorsäure im normalen Menschenharn.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure macht Dr. D. Breed *(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 224)* durch eine titrirte Lösung von Eisenchlorid, welche er tropfenweise zu dem neutralen oder schwach mit Essigsäure versetzten Urin hinzufügt. War letzterer schon alkalisch und dadurch phosphorsaure Salze ausgeschieden, so fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis sich die Phosphate gelöst haben und dann essigsaures Natron.

Der Gehalt an Phosphorsäure in dem Harn eines gesunden Menschen, der eine gleichförmige Lebensweise führt, ist ziemlich constant. Man fand im Durchschnitt in 1000 C. C. Urin 2,317 Grm. Phosphorsäure. In 24 Stunden wurden gewöhnlich 1610 C. C. entleert, also 3,732 Grm. Phosphorsäure weggeführt.

Eine Person, welche 3 Pinten Wasser täglich trank, entleerte in 24 Stunden 2056 C. C. Urin, welcher 4,228 Grm. Phosphorsäure enthielt.

Eine andere Person, welche die Hälfte ihres gewöhnlichen Verbrauchs an Flüssigkeit zu sich nahm, entleerte in 24 Stunden 988 C. C. Urin mit 4,015 Grm. Phosphorsäure.

In Bezug auf die Aussonderung am Tage und in der Nacht stellten sich folgende Thatsachen heraus:

Bei gewöhnlicher Lebensweise wurden am Tage in 24 Stunden 1854 C. C. mit 4,234 Grm. und in der Nacht 1748 C. C. Urin mit 4,831 Grm. Phosphorsäure ausgesondert.

Eine Person, die viel Wasser trank, entleerte während 24 Stunden der Nacht in 1000 C. C. Urin 1,755 Grm., am Tage in derselben Menge 2,130 Grm. Phosphorsäure. Eine andere, welche sehr wenig Wasser trank, in 1000 C. C. Tagesharn 3,599 Grm., in 1000 C. C. Nachtharn 3,979 Grm. Phosphorsäure.

Vor dem Mittagsessen enthielten 1000 C. C. Harn 2,239 Grm. Phosphorsäure, nach dem Mittagsessen 3,745 Grm. Aehnliche Unterschiede, wie oben angeführt, ergaben sich bei Personen, die viel oder die wenig Wasser tranken.

10) Ueber die chemische Zusammensetzung einiger arabischen Farben des 15ten Jahrhunderts, aus der Alhambra.

J. Persoz und Ed. Collomb *(Compt. rend. XXXIV, No. 14, 544)* untersuchten einige Farben, welche die innern Verzierungen der Säle der Alhambra in Spanien schmückten, und, obwohl sie aus dem 15ten Jahrhundert, aus der Zeit der maurischen Herrschaft herrührten, gut erhalten waren.

Zur Analyse der blauen Farbe wurde der grössere Theil des anhängenden Gypses entfernt und zur Trennung der fetten oder wachsartigen, die Farbe begleitenden Substanz mit concentrirter Essigsäure und mit Alkohol behandelt. Die Farbe erhielt durch diese vorläufige Behandlung einen lebhaften Ton; bei der Behandlung mit concentrirter Kalilauge erlitt sie keine Veränderung. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde sie augenblicklich entfärbt; es zeigte sich ein flockiger, gallertartiger Rückstand, und Schwefelwasserstoff wurde frei. Diese Farbe war demnach Ultramarin.

Die grüne Farbe war aus Ultramarin und einer gelben Farbe zusammengesetzt, welche organischer Natur, vielleicht ein Lack war, den man wegen der geringen Menge des Materials nicht näher bestimmen konnte.

Die rothe Farbe wurde beim Erhitzen dunkelroth; mit Eisenfeile erhitzt liessen sich kleine Quecksilberkügelchen erkennen. Diese rothe Farbe war Zinnober.

---

11) Magnetisches Schwefeleisen von Gap Mine in der Grafschaft Lancaster (Pennsylvan.).

Bei der Analyse eines schwarzgrauen Minerals mit metallischem Glanz, welches deutlich magnetische Polarität und ein spec. Gew. = 4,193 besass, fand Boye folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Eisen	41,34
Nickel	4,55
Kupfer	1,30
Blei	0,27
Schwefel	24,84
Kieselsäure u. unlösl. Silicate	25,46
Thonerde	1,70

Die Quantität Schwefel, welche mit dem Eisen verbunden ist, würde dem niedrigsten Schwefeleisen, FeS, entsprechen.
(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 249.)

---

12) Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber.

Das von Poggendorff (Ann. LXXV, 342) angegebene Verfahren, auf galvanischem Wege Chlorsilber zu zersetzen, hat Brunner (Poggend. Ann. LXXXV, 462) folgendermaassen modificirt:

Das ausgewaschene Chlorsilber wird in eine Schale aus Silber, Platin oder Kupfer gebracht, welche auf der äussern Fläche bis auf einen kleinen Fleck am Boden mit Wachs überzogen ist. Mit dieser unbedeckten Stelle wird die Schale auf eine Scheibe amalgirten Zinks gesetzt, welche sich in einem Thongeschirr befindet. Man übergiesst diese Vorrichtung mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser, so dass dieses die Metallschale ausfüllt und über die Ränder derselben übersteht. Nach 24—48 Stunden ist die Reduction vollendet. Man zieht das etwa nicht zersetzte Chlorsilber durch Ammoniak aus dem schwarzen Pulver aus und bekommt auf diese Weise ein vollkommen reines Silber.

13) Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks.

Delffs (Poggend. Ann. LXXXV, 450) benutzt das jetzt häufig im Handel vorkommende molybdänsaure Bleioxyd (Gelbbleierz) unmittelbar zur Darstellung des molybdänsauren Ammoniaks, indem er es zuerst mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um kohlensaure Salze zu entfernen, und hierauf mit stärkerer (von 1,3 spec. Gew.), um das Bleisalz zu zerlegen. Aus der zur Trockne gedampften Masse wird das salpetersaure Bleioxyd mit Wasser ausgezogen, der Rückstand in Ammoniak gelöst und die concentrirte heisse Lösung erkalten gelassen. Hierbei bildet sich, eben so wie beim freiwilligen Verdunsten der ammoniakalischen Lösung, immer dasselbe Salz in monoklinoëdrischen Prismen, welches zufolge einer quantitativen Untersuchung des Verfassers, indem er es in einem Strome von Wasserstoffgas

glühte und dabei 71,3 p. C.*) blaues Molybdänoxyd erhielt, aus $NH_4O\ddot{M}o + \dot{H}\ddot{M}o$ besteht. Diese Zusammensetzung weicht von der Svanberg's und Struve's $(N\dot{H}_4\ddot{M}o_2) + (N\dot{H}_4\ddot{M}o + 3\dot{H})$ bedeutend ab, obwohl der krystallographischen Beschreibung nach Delffs dasselbe Salz, wie jene, erhielt und untersucht hat. Aber wenn auch die Zusammensetzung des auf andere Weise, namentlich auf nassem Wege dargestellten blauen Molybdänoxyds $\dot{M}o\ddot{M}o_4$ ist, so erheben sich doch gegen die Reinheit des nach Delffs Methode dargestellten einige Bedenken, wenn man den Angaben Svanberg's und Struve's (s. d. Journ. XLIV, 303) Vertrauen schenkt. Und es hätte daher der Gehalt an Molybdänsäure in jenem Salze noch auf andere Weise als durch Berechnung aus dem blauen Oxyd ermittelt werden sollen. W.

---

14) Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine.

Von E. Cumenge.

(*Ann. des Min. T. XX*, 81.)

Um den an Antimon gebundenen Sauerstoff zu finden, schlug der Verfasser folgenden Weg ein. Zu einem bestimmten Gewicht $\dot{K}\ddot{C}r_2$, welches mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure übergossen war, wurde eine bekannte Menge des Minerals zugesetzt und bis zur völligen Zersetzung des $\dot{K}\ddot{C}r_2$ gekocht. Das Chlor fing man in einer sauren Auflösung von Chlorbarium auf, durch welche gleichzeitig ein Strom schwefliger Säure geleitet wurde, und aus dem hierbei gebildeten schwefelsauren Baryt wurde das Chlor berechnet. Da die aus einer bestimmten Menge $\dot{K}\ddot{C}r_2$ zu erhaltende Quantität Chlor bekannt ist, so war aus dem Deficit die zur Umwandlung des Antimonminerals in $\ddot{S}b$ verbrauchte Menge Chlor, also auch die des Sauerstoffs, zu berechnen. Aus der Lösung wurde das Antimon als Schwefelmetall gefällt; der Verfasser sagt aber nicht, wie er es quantitativ bestimmt habe.

---

*) Das Atomgewicht des Mo = 46 oder = 575,0 gesetzt.

Das Resultat dieser Analyse war für 100 Theile des Minerals:

Thonige Gangart	3,00	nach Abzug der
Eisenoxyd	1,00	Beimengungen
Antimon	62,00	63,3
Sauerstoff	17,00	17,4
Wasser	15,00	15,3
	98,00	

Dies entspricht am nächsten der Formel

$$\ddot{S}b_2\,\ddot{\ddot{S}}b_3 + 15\,\dot{H},$$

diese verlangt aber folgende procentige Zusammensetzung:

Antimon	68,00
Sauerstoff	17,70
Wasser	14,30

Darnach musste bei der Bestimmung des Antimons nicht nur der Verlust von 2 p. C. in der Analyse auf das Antimon kommen, sondern es müsste auch noch ausserdem Antimon verloren gegangen sein. Oder vielleicht hat der Verf. die Zusammensetzung nach einem andern Atomgewicht des Antimons, als das bisher übliche (1612, 9) berechnet.

---

15) *Ueber eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen von Eisen, mittelst colorimetrischer Probe.*

Von I. Herapath.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V*, 27.)

Diese Methode beruht auf der intensiven Färbung des Eisenschwefelcyanids. Sie ist der Jacquelain'schen Kupferprobe und der Heine'schen Bromprobe ähnlich. Man bereitet sich eine äusserst verdünnte Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt und zwar in stufenweiser Verdünnung von $^1/_{1000}$ — $^1/_4$ Gr. und bewahrt diese mit Schwefelcyankaliumlösung versetzten Normallösungen, mit denen die zu untersuchenden Proben verglichen werden sollen, in Röhren von nahe gleichem Durchmesser auf. Die Vergleichung geschieht am sichersten, wenn man ein Blatt weisses Papier hinter die Röhren hält und diese zwischen das Auge und das diffuse Licht.

---

16) Nachweisungen.

Ueber die *Komensäure*, ihre Salze und Zersetzungsproducte sind von H. How ausführliche Untersuchungen angestellt worden. Edinb. phil. Trans. Vol. XX. Daraus Ann. d. Chem. u. Pharm. Oktbr. 1851.

Das Mineralwasser zu Ruhla am Thüringer Walde ist von Wackenroder analysirt worden. Arch. d. Pharm. März 1852.

Ueber äussere und innere Verhältnisse der gasreichen Thermen zu Nauheim von C. Bromeis, Annal. der Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

Ueber das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen von J. Schlossberger, Ann. der Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

Gaslampen für den Gebrauch in Laboratorien sind beschrieben worden von A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852) und von Pohl, Sitzungsberichte der mathemat.-naturwissensch. Classe der K. Akad. d. W. zu Wien 1851, VI. Bd., 5 Heft.

Chemisch-technische Untersuchung der vorzügl. Steinkohlenlager Ungarns von Prof. Nendtwich, ebend. VII. Bd., 3 Heft.

Untersuchung einiger Münzen und Waffen der Alten von J. M. Philipps. Im Auszuge aus Lond. Chem. Soc. Quaterly Journ. in Ann. d. Chem. u. Pharm. Febr. 1852.

Literatur.

Lehrbuch der physiologischen Chemie. Von Prof. Dr. Lehmann. Dritter Band, 2. Abtheilung (Schluss). Mit einem vollständigen Register über das ganze Werk. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann 1852.

Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues nebst deren Bedeutung für die Praxis. Von Dr. Emil Wolff, Secretär u. Chemiker der ökonomischen Societät zu Leipzig. Zweiter Band: Die Bedeutung der Naturwissenschaft für die Praxis des Ackerbaues. Erste Hälfte: Praktische Düngerlehre. Leipzig, Verlag von Otto Wigand 1852.

XXXVII.

Ueber den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation.

Von

G. L. Ulex.

Seit Einführung der Gasbeleuchtung hier in Hamburg hat sich mannichfache Gelegenheit dargeboten, den Einfluss des Kohlengases, namentlich auf die Bäume unserer Wallpromenaden zu beobachten, und die traurigen Erfahrungen, die sich dabei herausgestellt haben, machen die Mittheilung derselben, um an andern Orten beim Gasröhrenlegen ähnlichen Schaden zu verhüten, zur Pflicht.

Unsere Alleen, deren Baumreihen etwa 30′ von einander entfernt sind und in deren Mitte die Gasröhren etwa 3′ tief im lockern Erdreich liegen, bestehen vorzugsweise aus Ulmen (*Ulmus campestris*), Linden sind nur wenige vorhanden.

Von diesen gesunden, starken und kräftigen Stämmen erkrankten plötzlich einzelne unregelmässig hin und wieder in den Reihen und starben in kurzer Zeit. Man bemerkte an den erkrankten Bäumen, wie die Rinde unmittelbar oberhalb des Bodens locker ward, und dann in kurzer Zeit sich vom Splint trennte. Dieser letztere war in einem Zustand von Fäulniss befindlich, und dadurch mürbe und schwammig. An vielen Bäumen löste sich die Borke um den Stamm bis zu einer Höhe von 8 — 10 Fuss ab, bei andern weniger oder auch nur stellenweis. Die weissen nackten Stämme der so entrindeten Bäume boten einen traurigen Anblick dar. Grub man die Stämme aus, so fand man die Wurzelfasern weich und verwest, die dünnern und dickern Wurzelverzweigungen mürbe und rothfaul.

Die Bäume, welche diese Erscheinungen zeigten, starben in sehr kurzer Zeit; heute noch gesund, welkte ihr Laub wenige Tage darauf, und ein paar Wochen später waren sie bereits ausgegangen.

Ein ähnliches rasches Absterben von Laubholz-Bäumen in Folge von Verwesen der Wurzeln ist eine Gärtnern und Forstmännern völlig unbekannte Erscheinung.

Man musste daher nach einer ungewöhnlichen Ursache forschen, und nur zu bald fand sich dieselbe. Die Bäume wurden durch Kohlengas vergiftet.

Hierfür sprechen folgende Umstände:

1) Die oben genannten Krankheits-Erscheinungen treten nur da auf, wo Gasröhren liegen, und diese undicht sind.

Auf den Wällen sind viele Stämme, die längere Jahre und bis nach Legung der Röhren in gutem Wachsthum standen, erkrankt und abgestorben, während andere in denselben Baumreihen noch gesund sind.

Vor dem Millernthor erstrecken sich die Gasröhren nur bis zur Kieler Strasse. Auf dieser Strecke, wo die Gasröhren 8 bis 10′ von den Bäumen entfernt liegen, kann man dieselbe Beobachtung wie auf den Wällen machen. In der Fortsetzung dieser Baumreihen bis zur Sophieenstrasse aber sind nur die beiden ersten Bäume zunächst der Kieler Strasse, respective 18 und 26 Fuss von den Gasröhren entfernt, erkrankt; alle übrigen Stämme dagegen sind gesund, was auch von denen an der Eimsbütteler Strasse gilt, wo keine Gasröhren liegen. Aehnliches Verhalten zeigt sich noch an mehreren Orten, am deutlichsten aber in den Alleeen vom Millernthor nach der Elbhalle. In dieser erkrankten plötzlich 9 Alleebäume, und zwar immer die je drei, deren Wurzeln die Bohrstellen der Laternen-Ableitungen am Hauptrohr berührten. Beim Aufgraben der Bäume zeigte sich das Erdreich mit Gas geschwängert, von Undichtigkeiten der Gasröhren herrührend.

In der Reegerbahn vor dem Hause No. 49 gingen 2 Alleebäume unter den vorhin erwähnten Krankheits-Symptomen zu Grunde. Gleichzeitig bemerkte man in dem Keller des Hauses eine so intensive Gasausströmung, dass Seitens der Gas-Compagnie nachgegraben werden musste, und auch eine Lücke gefunden ward.

Gleiche Beobachtungen wurden noch an andern Orten gemacht; überall, wo die Bäume ausgingen, fand sich ein Leck im Gasrohr und das Erdreich mit Kohlengas und empyreumatischen Theilen geschwängert.

2) Die Gegenwart des Kohlengases und des Gastheers war nicht nur beim Herausnehmen der Bäume in der Regel deutlich zu bemerken, häufig war der Geruch so bedeutend, dass er die Arbeiter belästigte. Direct wurde das Gas auf dem Wall zwischen dem Altonaer und Dammthor nachgewiesen, in dem man ein 3 bis 4 Fuss tiefes Loch in die Erde bohrte und dasselbe einige Minuten mittelst des Fusses verschloss. Brachte man dann einen brennenden Spahn an die Mündung des Loches, so entzündete sich die Luft in demselben und brannte mit einem bläulichen Flämmchen von oben nach unten. Als man 2 Flaschen mit der aus dem Bohrloch strömenden Luft anfüllte, fanden sich in der ersten Flasche 26,4 p. C., und in der zweiten 22,7 p. C. an Kohlengas.

3) Obgleich von vorn herein kaum an der Giftigkeit des Kohlengases mit seinen empyreumatischen Theilen, wenn es von den Pflanzen aufgenommen wird, zu zweifeln war, so wurden dennoch Versuche an Topfgewächsen, namentlich Rosen und Fuchsien angestellt, indem man täglich in die Erde der Blumentöpfe Kohlengas einströmen liess. Innerhalb weniger Wochen waren sämmtliche Pflanzen ausgegangen.

Ende 1851 wurden bereits 169 Stämme, meist Ulmen, die auf diese Weise bereits abgestorben, oder im Absterben begriffen waren, in Auction verkauft. Die Handwerker finden bei Verarbeitung des Holzes keinen Unterschied mit dem gesunden, ein Beweis für die rasche Tödtung der Bäume. Wenn dagegen Bäume, ohne Zutritt von Gas, allmählich hinsiechen, wie es in der Esplanade der Fall war, wo sie in einer der Vegetation durchaus ungünstigen Erde standen, oder an bestimmten Theilen des Jungfernstieges, wo man sie durch zu reichlichen Dünger erstickt hatte, da ist auch das Holz afficirt und durch Verwesung mürbe geworden. Herr Ingenieur Westphalen, der mit vieler Aufmerksamkeit von Anfang an die Gas-Krankheit der Bäume, wie er sie nennt, verfolgte und beobachtete, hat seiner Zeit recht instructive Querschnitte kranker Bäume gesammelt,

wo man auf einen Blick die durch Gas vergifteten Stämme von den anderweitig erkrankten unterscheiden konnte.

Die hier am Platze gemachten Erfahrungen stehen übrigens keineswegs so ganz isolirt da, nur scheint es, dass wegen mangelhafter Verbindung der Gasröhren, Undichtigkeiten häufiger als anderswo, wo man mehr Sorgfalt auf das Zusammenfügen derselben verwandte, vorkommen, und dadurch verhältnissmässig mehr Unheil anrichten. Die Verbindung aber ist also beschafft: das eine Ende der Gasröhre ist konisch abgedreht, und diess wird, mit Mennigkitt bestrichen, in die ausgedrehte Muffe der folgenden Gasröhre eingefügt. Anderswo, in Leipzig z. B., haben die Muffen der Röhren einen doppelten Ansatz und werden auf doppelte Weise gedichtet, durch Kalfaterung mit Theersträngen und durch Bleiverguss. Obgleich in diesem letztern Orte die Gasröhren auch in den Promenaden liegen, so hat man dort doch keine Undichtigkeiten und natürlich auch kein Ausgehen der Bäume verspürt. Statt dessen hat man dort die Erfahrung gemacht, wie schädlich das Gaswasser den Vegetabilien ist. In einer Gartenanlage bemerkte man plötzlich ein eigenthümliches Kränkeln und Absterben der Gebüsche, was nur durch eine besondere äussere Einwirkung hervorgebracht sein konnte. Bei der Anwesenheit einer nahe liegenden Gasleitung wurde dieser sogleich alle Schuld aufgebürdet, und es wurden daher Aufgrabungen veranlasst, um den vermeintlichen Leck zu suchen. Während nun einerseits durch den Geruch das Vorhandensein der bekannten empyreumatischen Stoffe nicht zu verkennen war, andererseits die Gasleitung durchaus keine Undichtigkeit ergab, so war zuerst die Lösung des Räthsels schwer, bis sich endlich herausstellte: dass die Arbeiter der Gas-Anstalt aus Nachlässigkeit beim Auspumpen der Siphon's die Flüssigkeit direct in den Garten hatten laufen lassen, während sie sonst in Gefässe hineingepumpt und sofort auf kleinen Wagen fortgeschafft wird.

In Hannover hat man die fragliche Erscheinung noch nicht bemerkt; jedoch liegen dort die Gasröhren sehr entfernt von den Bäumen der Promenade; längs des Bahnhofes aber, wo in unmittelbarer Nähe Gasröhren sich befinden, hat man erst seit Jahresfrist junge Bäume angepflanzt, die bis jetzt noch Alle gesund sind. Auch in Berlin ist man bis zur Zeit davon verschont geblieben, eine Hecke abgerechnet, die in Folge dessen

ausgegangen sein soll. Dagegen klagt man aus Düsseldorf über Zerstörung der Vegetation durch Gas. Die Bäume auf den Boulevards zu Paris haben schon häufig aus derselben Ursache nachgepflanzt werden müssen, und in London sah ich beim Besuch der dortigen Ausstellung, namentlich im Regent-Park eine Anzahl entborkter und abgestorbener Bäume, die den unsrigen von Gas inficirten glichen und in der Nähe der Laternen standen. Auch ist der in Rede stehende Gegenstand in englischen Agricultur-Zeitungen bereits vielfach besprochen, und längst schon hat man dort die Bemerkung gemacht, dass die in der Nähe der Gasröhren befindlichen Gewächse kränkeln und absterben, so wie das Gas die Erde durchdringt. Aehnliche Berichte endlich liegen aus Bordeaux vor.

Diesem zufolge ist es daher unerlässlich, bei Anlage von Gasleitungen die Röhren so fern als möglich von den Anpflanzungen zu legen und dieselben aufs sorgfältigste zu dichten, was ja auch des Gasverlustes wegen mit Interesse der Compagnie Hand in Hand geht.

Hat man gegen diese Bedingungen, wie hier am Platz, gesündigt, so zeigen sich die später anzuwendenden Mittel als höchst ungenügend. Da man sich der enormen Kosten halber zur Erneuerung und Umlegung der Gasröhren noch nicht bequemen will, verstopft man die aufgefundenen Undichtigkeiten der Röhren, nimmt die abgestorbenen Bäume heraus, schafft die Erde fort und, nachdem das 8—9′ im Durchmesser haltende ausgegrabene Loch ein paar Wochen lang ausgelüftet ist, pflanzt man die jungen Bäume in die frisch eingetragene Erde; oft jedoch mit wenig Erfolg; mehrfach sind diese aufs Neue wieder ausgegangen, so dass die Anpflanzung wiederholt werden musste. Und gesetzt auch, sie gedeiht für die Folge, so macht jedenfalls die Unterbrechung der Reihen gleichmässig schöner und kräftiger Stämme durch junge schwache Bäumchen einen störenden Eindruck. Mögen diese Mittheilungen eine geschärfte Aufmerksamkeit auf den beregten Gegenstand hervorrufen und die äusserste Vorsicht bei neuen Gasanlagen veranlassen.

XXXVIII.

Ueber eine merkwürdige Steinart des mittleren Russlands.

Von

Dr. *C. Claus.*

Bullet. de St. Petersbourg.

Ungefähr vor einem Jahre erhielt ich von Herrn Dr. Gutzeit aus Kursk eine Sendung Steinarten aus der dasigen Kreideformation mit der Bitte, diese Steine zu analysiren und ihm die Resultate der Analysen, welche er zu seinen geognostischen Forschungen nöthig habe, mitzutheilen. Er machte mich besonders auf einen braunen Sandstein aufmerksam, welcher in Schichten unter dem Kalkmergel in einem bedeutenden Sandlager zugleich mit fossilen Knochen und Geschieben eines eigenthümlichen Eisenerzes vorkommt. In einer interessanten Brochüre des Ingenier-Hauptmanns V. Kyprianow (Геологическое обозрѣніе пространства между Ордомъ и Курскомъ, статья I, aus einzelnen Aufsätzen desselben, welche in den Kurskischen Gouvernements-Zeitungen abgedruckt worden, zusammengestellt. Неофиц. часть Курскихъ Губернскихъ Вѣдомостей 1850. No. 6, 7, 8, 9, 11, 12) findet man die geognostischen Verhältnisse dieses Gouvernements, zugleich mit diesem Steine, den er eisenhaltigen Sandstein (жедѣзистый песчаникъ) nennt, sehr genau beschrieben. Dieser Stein, welcher zu Strassenpflaster und Fundamenten für Gebäude benutzt wird, und den die Steinarbeiter самородъ, черный камень nennen, bildet Schichten von verschiedener, doch geringer Mächtigkeit, von einigen Zollen bis zu $1^1/_2$ Fuss Dicke. Die obere Fläche ist glatt, mehr oder weniger trauben- oder nierenförmigen Erhabenheiten; bei einigen Exemplaren besteht sie aus einer dichteren, sehr dünnen, ablösbaren, mit Regenbogen-Farben schillernden Schicht von Perlmutterglanz, während die untere Fläche mehr uneben und weniger glatt ist, und sehr oft in mergelförmige Fortsätze ausläuft, so dass man auf den ersten Blick sich überzeugen kann, dass das Gestein sich aus einer Auflösung stalaktitartig

gebildet haben muss. Seine Farbe ist nicht constant, grau, bräunlich grau, braun, und schwarzbraun. Es ist ziemlich hart und zeigt eine sandig-körnige Bruchfläche. Beim Reiben nimmt es einen unverkennbaren, dem Petroleum ähnlichen Geruch an, der sich beim Auflösen in Säuren besonders stark entwickelt. Zerrieben giebt es ein hellgelblich-graues Pulver, welches sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen erst schwarz, dann aber, beim Glühen an der Luft, wieder weiss brennt. Die Gegenwart organischer Beimengung ist unverkennbar.

Erst während der diesjährigen Sommerferien konnte ich Zeit gewinnen, mich mit der chemischen Analyse der interessantesten Gegenstände der Sendung zu beschäftigen, und jetzt erlaube ich mir, die Resultate meiner Untersuchungen, welche mir nicht ganz unbeachtenswerth zu sein scheinen, der Akademie vorzulegen.

Um eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Minerals zu gewinnen, darf man es nicht in Pulverform der Analyse unterwerfen, sondern muss kleinere Stücke unpulverisirt in Arbeit nehmen. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird der Stein unter Entwicklung von Kohlensäure in zwei Theile zerlegt. Erstens in einen nahe an 50 p. C. betragenden unlöslichen Antheil, welcher aus zwei Substanzen besteht, nämlich aus einem weissen Quarzsande, der sich als schwererer Körper am Boden des Gefässes ansammelt, und aus einem leichteren, etwas flockigen braunen Niederschlage, welcher den Sand als eine geringe Schicht überdeckt, sich leicht abschlämmen lässt, und das Färbende des Steins enthält. Der Quarzsand wurde nicht weiter untersucht, sondern nur der braune Niederschlag einer weiteren Prüfung unterworfen. Die Menge desselben war gering und betrug nur einige Procente des Steins. Er bestand grösstentheils aus den feineren Theilen des Sandes, gemischt mit etwas phosphorsaurem Eisenoxyde und Kalkerde, einer schwarzbraunen kohleartigen, in Alkalien nicht löslichen Substanz, und aus einem huminartigen Körper, welcher in Alkalien löslich und durch Säuren aus dieser Lösung in Flocken fällbar war. In diesem Niederschlage befand sich die nach Petroleum riechende Substanz. Zweitens in den, in Salzsäure löslichen Antheil, welcher in dieser Lösung eine durchsichtige, gelblich gefärbte Flüssigkeit darstellte, in der Schwefelammonium und

Blutlaugensalz die Gegenwart des Eisenoxydes anzeigten. Aetzammoniak jedoch gab, während die Flüssigkeit farblos wurde, einen vollkommen weissen, etwas schleimigen Niederschlag, der 33 bis 35 p. C. vom Steine betrug. Obige Reaction liess die Gegenwart von Phosphorsäure voraussetzen, daher wurde denn auch dieser Niederschlag einer besonderen Untertersuchung unterworfen und erkannt, dass er grösstentheils aus phosphorsaurem Kalke, mit Antheilen von phosphorsaurem Eisenoxyde, phosphorsaurer Magnesia und einer namhaften Menge von Fluorcalcium (bis 5 p. C. des Steins) bestand. Nachdem die phosphorsauren Oxyde mit dem Fluorcalcium durch Ammoniak aus der Lösung entfernt worden waren, konnte durch oxalsaures Ammoniak noch eine namhafte Menge Kalk gefällt werden, und phosphorsaures Natron mit Ammoniak zeigten hierauf noch Spuren von Magnesia an. Neben diesen eben angeführten Bestandtheilen enthält die Lösung noch geringe Antheile von Kali und Natron, welche in einer besonderen Probe auf übliche Weise erkannt wurden.

Eine filtrirte Auflösung des Steins in reiner Salpetersäure zeigte, mit Barytsalzen geprüft, die Gegenwart von sehr wenig Schwefelsäure, mit Silbersalzen eine geringe Spur von Chlor an.

Wurde der gepulverte Stein in einem Platinschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt, so entwickelte sich ein stark ätzender, saurer Dampf, der aber das Glas nicht ätzte. Wurden die Versuche in einem Glaskölbchen angestellt, und die Dämpfe hierauf durch eine Glasröhre in Wasser geleitet, so schied sich in dem als Vorlage gebrauchten Probirgläschen sehr viel Kieselsäure ab, welche die ganze Wassermenge gelceartig gestehen machte. Es war also verhältnissmässig viel Fluor vorhanden.

Ueber den Gang der quantitativen Analyse theile ich nur Folgendes mit:

Die Kohlensäure wurde aus dem Verluste bestimmt, welchen das Mineral beim Behandeln mit Salzsäure in dem von Fresenius beschriebenen, zweckmässigen Apparate erleidet. — Stellt man den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur an, so entwickelt sich mit der Kohlensäure keine Spur von Kieselflusssäure.

Das Fluor wurde ebenfalls aus dem Gewichtsverluste bestimmt, den der aus der Lösung des Steins durch Ammoniak gefällte Niederschlag erleidet, wenn man ihn nach dem Glühen und Wägen mit Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, hierauf die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser löst, abermals durch Ammoniak fällt, und sein Gewicht bestimmt. Zur Controle wurde der in der Lösung zurückgebliebene Kalk bestimmt und seine Menge auf Fluorcalcium berechnet. Beide Bestimmungen gaben übereinstimmende Resultate.

Die Phosphorsäure bestimmte ich in dem aus der Lösung des Steins durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage, der alle Phosphorsäure enthält, da noch Kalk in der Lösung bleibt. Dieser Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit der gehörigen Menge Eisenchlorid gemischt, möglichst genau mit Ammoniak gesättigt und dann mit essigsaurem Natron erhitzt. Das hierbei erhaltene basisch-phosphorsaure Eisenoxyd wurde hierauf in Salzsäure gelöst, Weinsäure hinzugethan, mit Ammoniak übersättigt und zuletzt die Phosphorsäure durch Chlormagnesium als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak gefällt.

Das Eisenoxyd wurde ebenfalls aus dem Niederschlage der phosphorsauren Salze dadurch erhalten, dass derselbe mit Essigsäure digerirt wurde, und man den unlöslichen Theil, das phosphorsaure Eisenoxyd, in Salzsäure löste, Weinsäure und Ammoniak hinzuthat und mit Schwefelammonium fällte. Das erhaltene Schwefeleisen wurde zu Eisenoxyd oxydirt und durch Ammoniak gefällt.

Die Alkalien wurden nach Beseitigung aller übrigen Basen durch Barytwasser auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Menge der organischen Substanzen zeigte ein Glühversuch des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes durch den Verlust an.

Mehrere Analysen des Steins gaben folgende Zahlen als Mittelwerthe:

Unlöslicher Rückstand; Kieselsand mit 1 p. C. organischer Substanz und Spuren von phosphorsaurer Kalkerde und Eisenoxyd		50,00
Löslicher Antheil	Kohlensäure	3,45
	Phosphorsäure	13,60
	Kieselsäure	0,65
	Schwefelsäure	0,80
	Chlor	Spur.
	Fluor	2,40
	Kalkerde	21,00
	Calcium (an Fluor gebunden)	2,58
	Magnesia	0,65
	Eisenoxyd	2,20
	Kali und Natron	1,65

Zusammensetzung des Steins.

Sand und organische Substanz	50,00
Phosphorsaure Kalkerde	29,60
Kohlensaure Kalkerde	7,87
Schwefelsaure Kalkerde	1,38
Fluorcalcium	5,01
Kieselerde	0,65
Magnesia	0,65
Eisenoxyd	2,20*)
Kali und Natron	1,75
	99,11
Verlust	0,89

Diese ungewöhnliche Zusammensetzung veranlasste mich sogleich die Analyse eines fossilen Knochenstücks, das sich in der Sendung vorfand, vorzunehmen. Der Knochen löste sich fast vollständig unter starker Entwicklung von Kohlensäure in Salzsäure auf, und hinterliess nur 1 p. C. einer bräunlichen Substanz, welche aus Sand und einem organischen Verwesungsproducte bestand. Die Lösung enthielt ebenfalls eine geringe Menge organischer Stoffe; sie war vollkommen klar, etwas gelb

*) Obgleich man bei der Analyse das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz erhält, so trage ich doch Bedenken, dasselbe als solches im Steine anzunehmen. Berechnet man nämlich das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz, so deckt die erhaltene Quantität der Säuren nicht die Menge der Basen, und dieser Umstand zeigt sich in allen einzelnen Analysen, auch in der der fossilen Knochen. Es müsste also Aetzkalk im Fossil vorhanden sein, was nicht angenommen werden darf. Bringt man aber das Eisenoxyd als solches in Rechnung, so wird die ganze Menge des Kalks durch die Säuren vollkommen neutralisirt, und es bleibt nur ein Verlust zur Deckung der geringen Menge Magnesia und Alkalien übrig, der zwar nicht durch die sehr geringe Menge des nicht bestimmten Chlors gedeckt wird, und daher in den unvermeidlichen Fehlern der Analysen seinen Grund hat.

gefärbt und verhielt sich gegen Reagentien ganz so, wie der lösliche Theil des Steins. Dass in der Lösung eine organische Substanz vorhanden war, liess sich daraus entnehmen, dass sie sich beim Eintrocknen und Erhitzen schwärzte und dass ein anderes Probestück des Knochens, in Salpetersäure gelöst, keine klare, sondern trübe Flüssigkeit bildete, aus der sich eine nicht ganz unbedeutende Menge eines flockigen, tiefgelben Niederschlages absetzte, der ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct der in Salzsäure löslichen Substanz war.

Die Analyse des fossilen Knochens ergab in 100 Theilen folgende Bestandtheile:

Kieselsand und organische Substanz	1,00
Kohlensäure	5,80
Phosphorsäure	28,25
Schwefelsäure	1,20
Fluor	5,99
Chlor	Spur
Kalk	41,70
Calcium (an Fluor gebunden)	6,37
Eisenoxyd	3,43
Magnesia	1,21
Natron	1,75
	96,70
Verlust an Wasser u. organ. Stoffen	3,30

Berechnung der Zusammensetzung in 100 Theilen.

Kieselsand und organische Substanz	1,00
Phosphorsaure Kalkerde	71,55
Kohlensaure Kalkerde	13,35
Schwefelsaure Kalkerde	2,05
Fluorcalcium	12,36
Eisenoxyd	3,43
Magnesia	1,21
Natron	1,75
Chlor	Spur
	96,70
Verlust	3,30

Berechnung der Zusammensetzung der löslichen Theile des Steins auf 100 Theile.

Kieselerde	1,30
Phosphorsaure Kalkerde	59,20
Kohlensaure Kalkerde	15,74
Schwefelsaure Kalkerde	2,76
Fluorcalcium	10,02
Magnesia	1,30
Eisenoxyd	4,40
Natron und Kali	3,50
Chlor	Spur

Vergleicht man die Analysen der fossilen Knochen mit denen des löslichen Theils unseres Steins, so sieht man, dass sie nur um ein Geringes mehr differiren, als zwei gute Analysen eines und desselben Minerals. Es unterliegt also fast keinem Zweifel, dass dieser Stein sich aus fossilen Knochen gebildet habe, deren Reste noch gegenwärtig in seiner Nachbarschaft vorkommen. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man daher annehmen, dass eine Auflösung der Knochenerde in kohlensaurem Wasser in den Sand hineingedrungen sei, und beim Verdunsten nach und nach das Cement gebildet habe, das den Sand zum Steine erhärtete. Diese Ansicht wird noch durch das Verhalten des Steins zu Säuren auf eine in die Augen springende Weise unterstützt. Sehr merkwürdig ist es, dass dieses Gestein keine beschränkte, sondern eine bedeutende Verbreitung hat, und sich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, auf einem Flächenraum von 800 Werst ausdehnt.

Als ich meine Untersuchung über diesen Gegenstand fast beendigt hatte, erhielt ich von Herrn Gutzeit einen Brief, in welchem er mich abermals ersuchte, meine ganze Aufmerksamkeit dem besagten Steine zuzuwenden, weil durch eine Abhandlung des Grafen Keyserling sein Interesse noch mehr angeregt sei. In dieser Abhandlung, welche ich nur durch die Mittheilungen des Herrn Gutzeit kenne, spricht der Graf von einem merkwürdigen Gesteine, welches im Gouvernement Woronesh am Ufer der Woduga vorkommt, und mit demjenigen, welches im Osten und Norden des Gouvernement Kursk angetroffen wird, grosse Aehnlichkeit haben soll, vielleicht dieselbe Bildung ist. Die Analyse dieses Gesteins aus Woronesh ist von Herrn Chodnew in Charkow ausgeführt, und hat folgende Resultate gegeben.

100 Theile enthalten nach der Analyse:

40,98 unlöslichen Sand,
1,12 Schwefel,
23,98 kohlensauren Kalk,
31,10 phosphors. Kalk, Thonerde und Eisenoxyd,
2,98 Verlust.

„Phosphorsaurer Kalk ist also — sagt Graf Keyserling — der wesentlichste Bestandtheil des Gesteins. *Knochen mögen*

das Material dazu geliefert haben; doch bleibt es eine sehr merkwürdige Thatsache, dass längs dem Nordende des russischen Kreidebeckens, am Fusse der Grünsandperiode, eine nur wenige Zoll dicke Ablagerung vorherrschend aus phosphorsaurer Kalkerde über eine Strecke von 800 Werst sich ausgedehnt hat."

Obgleich Chodnew's und meine Analysen bedeutend von einander abweichen, so glaube ich doch, dass das von ihm untersuchte Gestein mit dem meinigen, wenn nicht identisch, so doch von ähnlicher Bildung sei. Denn die geringe Menge Schwefel, welche in keinem der von mir untersuchten Exemplare vorkam, kann zufällig von geringen Antheilen Schwefelkies abhängig sein. Auch giebt Chodnew nur eine Spur von phosphorsaurer Thonerde an, die im Steine von Kursk nicht vorhanden war. Die Gegenwart des Fluorcalcium und der Alkalien mag von Chodnew übersehen worden sein, weil er, wie mir aus den Details seiner Arbeit ersichtlich ist, keine ganz ausführliche, sondern nur eine allgemeine Analyse angestellt hat. Es wäre daher wünschenswerth, dass Herr Chodnew seinen Stein auf die von mir aufgefundenen Bestandtheile nochmals untersuchen möchte. Zudem ist auch nicht zu erwarten, dass das Gestein, wenn es auch auf ganz gleiche Weise entstanden ist, in allen Localitäten eine ganz gleiche Zusammensetzung habe. Auch meine Exemplare waren nicht alle gleich zusammengesetzt. Das Verhältniss des Sandes zu den löslichen Theilen variirte von 2—4 p. C. Der lösliche Antheil jedoch enthielt immer dieselben Bestandtheile und zwar in sehr constantem Verhältnisse.

Abgesehen von der ungewöhnlichen Zusammensetzung und merkwürdigen Bildungsweise dieses Gesteins, scheint es mir noch in anderer Beziehung unsere ganze Aufmerksamkeit zu verdienen. Dieser Reichthum an phosphorsauren Salzen, welche im Vegetationsprocesse eine so wichtige Rolle spielen, darf nicht unbeachtet bleiben; er kündigt uns das Gestein als werthvolles Düngungsmittel an, dessen Hülfe unsere gegenwärtige Generation zwar noch nicht bedarf, da der Boden des mittleren Russlands noch so überaus ergiebig ist; allein es wird und muss eine Zeit kommen, in der dieser kapitale Boden seine Hülfsquellen erschöpft haben wird, und in der unser verknöcherter Sand ein unschätzbares Kapital werden könnte.

Die übrigen Gegenstände der Sendung, welche grösstentheils aus verschiedenen Exemplaren des eben besprochenen Steins bestand, waren für die chemische Untersuchung nur von untergeordnetem Interesse. Ich theile daher nur die Resultate der Analysen des unser Gestein überdeckenden weissen Kalkmergels und des mit ihm zugleich vorkommenden Eisenerzes mit.

Der Mergel hatte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung.

In Salzsäure unlösliche Bestandtheile:

Sand und eisenhaltiger Thon von gelber Farbe		60,25
In Salzsäure löslich.	Kohlensaurer Kalk	30,28
	Schwefelsaurer Kalk	4,60
	Kohlensaure Magnesia	1,63
	Eisenoxyd und Thonerde	1,20
	Alkalien	1,70
	Chlor und Kieselerde	Spur
		99,66

In 100 Theilen des Eisenerzes, das mehr einer künstlichen Eisenschlacke, als einem natürlichen Eisenerze ähnlich und von dunkelbrauner Farbe war, fanden sich:

In Säuren unlöslicher Sand		7,00
In Säuren löslich	Kieselerde	28,85
	Eisenoxyd und Eisenoxydul	63,75
	Thonerde, Kalkerde u. Phosphorsäure	Spur
		99,60

Die Gegenwart des Eisenoxyduls that sich durch die Reaction der salzsauren Lösung auf Kalium-Eisencyanid und noch dadurch kund, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure stark aufbrauste und nicht die rein gelbe Farbe einer Eisenoxydlösung sondern eine mehr dunkele, ins grünliche spielende Farbe hatte.

XXXIX.

Ueber die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper.

Von

Alexander Buttlerow,

Adjuncten bei der Universität zu Kasan.

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

Die Oxydationslehre der organischen Körper hat, besonders in neuerer Zeit, durch viele ausgezeichnete Entdeckungen die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen, daher war es mir von nicht geringem Interesse zu erfahren, wie sich die sauerstoffreiche Osmiumsäure, diese seltene und merkwürdige Verbindung, als Oxydationsmittel verhalte, und welche Oxydationsproducte sie erzeuge.

Im Laboratorium der Kasan'schen Universität hatte ich die nicht häufig vorkommende Gelegenheit, durch die Gefälligkeit des Herrn Prof. Claus mir das Material zur Darstellung einer namhaften Menge dieser Säure zu verschaffen, und Versuche mit einigen organischen Körpern anzustellen. Leider ist aber eine solche Arbeit höchst unangenehm und sogar gefährlich, weil die Säure sehr stark die Augen und Lungen angreift, so dass man gezwungen wird, selbst bei aller möglichen Vorsicht, die Versuche oft einzustellen und sie endlich ganz aufzugeben. Ich theile daher nur die wenigen Fälle mit, welche ich nach Maassgabe meines Vorrathes an Osmiumsäure und der Möglichkeit die Versuche anzustellen zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die zu den Versuchen verwendete Osmiumsäure wurde aus $^1/_2$ Pfunde Osmium-Iridium auf folgende Weise dargestellt. In einem eisernen Cylinder, der durch das Absägen des oberen Theiles eines Quecksilbergefässes hergestellt wurde, schmolz ich das ungepulverte Mineral mit seinem doppelten Gewichte Aetzkali zusammen und steigerte die Hitze bis zum Weissglühen, in welcher ich die Schmelze eine halbe Stunde hindurch erhielt, und hierauf in eine silberne Schale ausgoss. Die erkaltete Masse wurde nun zerstossen und mit destillirtem Wasser übergossen,

welches ruthenium- und osmiumsaures Kali auszog, während Iridiumsäure und Iridiumoxyd mit noch unaufgeschlossenem Osmiumiridium zurückblieb. Die orangenfarbene Lösung der Kalisalze beider Säuren wurde mit einem Heber ausgezogen, und der ungelöste Rückstand nach dem Trocknen mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen und die Schmelze ausgezogen. Nach viermaligem Schmelzen war alles Osmium-Iridium aufgeschlossen und in dem schwarzen Rückstande der Iridiumsäure kein unaufgeschlossenes Mineral mehr bemerkbar. Die orangenfarbene Lösung der Kalisalze beider Metallsäuren wurde nun mit Salpetersäure neutralisirt, wobei Rutheniumoxyd gemengt mit etwas Osmiumoxyd als schwarzes Präcipitat niederfiel und das osmiumsaure Kali gelöst blieb. Zu dieser Lösung setzte man einen Ueberschuss von Salpetersäure hinzu und unterwarf sie der Destillation. Hierbei ging eine Flüssigkeit über, bestehend aus in Wasser gelöster Osmiumsäure, Salpeter- und salpetriger Säure und es setzten sich Krystalle von Osmiumsäure in der Vorlage ab, welche aber von den später übergehenden heissen Wasserdämpfen wieder gelöst wurden. Das Destillat wurde nun nach und nach so lange mit Aetzkali versetzt, bis alle saure Reaction verschwunden war, und nun nochmals der Destillation unterworfen. Die auf diese Weise erhaltene wässrige Osmiumsäure war rein und enthielt keine Beimischung von den oben erwähnten Säuren, — sie röthete nicht mehr blaues Lackmuspapier. Auch aus dem Niederschlage des osmiumhaltigen Rutheniumoxydes so wie aus der unreinen Iridiumsäure, wurde durch Destillation mit Königswasser unreine Osmiumsäure erhalten, welche auf angegebene Weise gereinigt wurde. Alle Portionen der gewonnenen Osmiumsäure goss man zusammen und bestimmte ihren Gehalt an wasserleerer Säure durch Fällen eines abgewogenen Antheils der Lösung mit Schwefelhydrogen, und durch Wägung des getrockneten Schwefelosmiums. Dieser Versuch wies 2,9 — 3,0 p. C. Osmiumsäure nach.

Die Osmiumsäure desoxydirt sich bekanntlich sehr leicht durch Berührung mit organischen Substanzen; welche Veränderungen diese jedoch erleiden, das ist bis auf die neueste Zeit gänzlich unbekannt. Es war zu vermuthen, dass die Osmiumsäure bei ihrem grossen Reichthum an Sauerstoff, wie alle Metallsäuren, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln gehöre, und

meine Versuche bestätigen diese Voraussetzung, denn die meisten von mir geprüften organischen Substanzen wurden durch dieses Reagens zu Oxalsäure oxydirt. Höchst wahrscheinlich bildet sich während der sehr langsam und wenig energisch fortschreitenden Reaction der Osmiumsäure eine Reihe intermediärer Oxydationsproducte, bevor das Endresultat — die Oxalsäure auftritt; allein es ist mir bisher nicht gelungen, diese intermediären Producte zu gewinnen, weil die Trennung des bei der Reaction sich abscheidenden Osmiumoxydes von den Oxydationsproducten in der Flüssigkeit in dieser Periode so schwierig ist, dass ich keine Mittel ausfindig machen konnte, diese Trennung zu bewerkstelligen. Erst bei den höher oxydirten Producten wird diese Scheidung dadurch möglich, dass man Ammoniak hinzufügt und erwärmt, wobei sich dann die Flüssigkeit von dem Osmiumoxyde durch Filtriren trennen lässt.

Es wurden nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanzen angewendet, nämlich 1 — 4 Gramme, weil die Quantität der mir zu Gebote stehenden Osmiumsäure nicht hinreichte, Versuche in grösserem Maasstabe anzustellen und ich dieselben auf viele Körper auszudehnen wünschte. Zugleich sollten diese Untersuchungen nur qualitative, nicht quantitative Resultate liefern, überhaupt nur präliminäre Reactionsversuche sein. Die oben angegebene Menge der Substanzen wurde gewöhnlich mit $^1/_2$ bis einem ganzen Liter flüssiger Osmiumsäure in einem Setzkolben so übergossen, dass das Gefäss, so wie die damit verbundene Gasleitungsröhre ganz damit angefüllt war. Hierauf stellte man die Vorrichtung verbunden mit einem mit Quecksilber angefüllten Recipienten an einen warmen Ort zur Reaction, die oft sehr langsam fortschritt und Wochen lang anhielt. Wenn der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden war, und sich die ganze Flüssigkeit durch das Ausscheiden des Osmiumoxydes schwarz gefärbt und undurchsichtig geworden war, versuchte man an einer Probe, ob sich das Oxyd durch Anwendung von Ammoniak von der Flüssigkeit trennen liesse; war diess nicht der Fall, so wurde noch mehr Osmiumsäure hinzugefügt und ein grösseres Gefäss dazu verwendet; oder man destillirte einen Theil der Flüssigkeit ab, und ersetzte diesen durch neue Säure. Hatte auch diese ihren Geruch verloren, oder blieb der Geruch nach längerer Digestion bemerkbar, so war gewöhnlich die Oxydation

beendigt und nun liess sich die Flüssigkeit bei Anwendung von Ammoniak, ohne dass das Oxyd, wie es gewöhnlich geschah, durch das Filtrum ging, gut filtriren.

Bei diesen Reactionen entwickelte sich sehr langsam eine nur geringe Menge Kohlensäure, welche leicht an ihrer Eigenschaft, von Alkalien verschluckt zu werden und Kalkwasser zu trüben, zu erkennen war. Da jedoch das Volumen der Flüssigkeit im Verhältniss zur oxydirten Substanz sehr gross war, so blieb der grösste Theil dieses Gases in der Flüssigkeit zurück.

Da die Quantität der vorhandenen Osmiumsäure nicht hinreichte, alle Versuche auszuführen, so verwendete ich das bei denselben gewonnene Osmiumoxyd zur Darstellung neuer Quantitäten von Säure.

Es folgen nun die einzelnen Versuche.

1) 3 Gr. Rohrzucker wurden mit 1 Liter flüssiger Osmiumsäure behandelt. Im Verlaufe von 2 Tagen hatte sich bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Reaction gezeigt, die Flüssigkeit blieb ungefärbt und durchsichtig. Hierauf stellte man die Vorrichtung in einen Ofenschrank, in welchem die Temperatur von 30 bis zu 60° C. stieg. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit gefärbt und nach 4 Tagen war sie von dem ausgeschiedenen Osmiumoxyde schwarz wie Tinte geworden; der Geruch nach Osmiumsäure war verschwunden und ein anderer, der der Ameisensäure an die Stelle getreten; die Flüssigkeit reagirte deutlich auf freie Säure. Zugleich hatte sich im Recipienten etwas Kohlensäure angesammelt, welche von Kalilauge gänzlich verschluckt wurde. Die Flüssigkeit liess sich zwar filtriren, allein fast alles ausgeschiedene Osmiumoxyd ging mit durch das Filtrum, weder Gefrieren und Aufkochen der Flüssigkeit noch Hinzuthun von Weingeist konnten eine Trennung derselben vom Oxyde bewerkstelligen. Der durch Destillation entfernte Weingeist zeigte eine saure Reaction, höchst wahrscheinlich veranlasst durch Gegenwart einer Spur Ameisensäure.

Nach dem Erhitzen der Flüssigkeit mit Aetzammoniak war endlich die Trennung des Oxydes, wenn gleich mit einiger Schwierigkeit, durch Filtriren möglich. Sie wurde hierauf mit essigsaurem Bleioxyde gefällt und der dadurch erhaltene Niederschlag auf die gewöhnliche Weise mittelst Schwefelhydrogen zersetzt. Die Flüssigkeit liess sich nur sehr schwer vom Schwe-

felblei abfiltriren, zeigte keine saure Reaction und enthielt keine Kleesäure. Die Reaction bis zur höheren Oxydation war also noch nicht beendigt. Es wurde daher zu dem noch übrig gebliebenen, grösseren Theile der unfiltrirten oxydirten Flüssigkeit ein neuer Antheil Osmiumsäure hinzugefügt und damit so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit nach sechswöchentlicher Digestion noch die Gegenwart freier Osmiumsäure durch den Geruch wahrnehmen liess. 1 Gramm Zucker erforderte gewöhnlich 1 Pfund meiner Osmiumsäure zur vollständigen Oxydation.

Nach Beendigung der Reaction konnte, wie gesagt, das fein zertheilte Osmiumoxyd durch Erhitzen mit etwas Ammoniak leicht abgeschieden und die Flüssigkeit filtrirt werden. Die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit von scharfem salzigen Geschmack, reagirte etwas sauer und gab mit Kalkwasser einen Niederschlag. Nach dem Abrauchen derselben wurde ein Salz erhalten, das aus nadelförmigen Prismen bestand, welche sich um einen gemeinschaftlichen Punkt sternförmig gruppirt hatten. Dieses Salz konnte, nachdem es genauer untersucht worden war, leicht als saures, kleesaures Ammoniak erkannt werden. Die Lösung desselben ergab nämlich, mit Bleizucker gefällt, kleesaures Blei, welches mit Schwefelhydrogen zersetzt, Krystalle von reiner Kleesäure lieferte, die eine Gypslösung stark trübten.

Die Mutterlauge, aus der sich das kleesaure Ammoniak krystallisirt hatte, bräunte sich an der Luft; sie wurde daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedampft, und hinterliess eine Salzmasse, welche vom sauren kleesauren Ammoniak verschieden war. Sie konnte möglicherweise zuckersaures Ammoniak enthalten. Ihre Lösung gab mit Bleizucker einen Niederschlag, welcher durch Schwefelhydrogen zersetzt, eine saure Flüssigkeit lieferte, die mit Gypslösung eine geringe Trübung, von Antheilen Kleesäure gab. Die vom kleesauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun fast bis zur Trockne abgeraucht und dann mit Alkohol ausgezogen. Sie enthielt neben Schwefelsäure noch eine organische Säure, die der geringen Menge wegen nicht erkannt werden konnte.

2) Die Reaction der Osmiumsäure auf Kartoffelstärke ist der auf Zucker ganz ähnlich. Kleister aus einigen Grammen Stärke wurde mit einer gehörigen Menge Osmiumsäure gemischt. Auch hier zeigte sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nach Verlauf von

2 Tagen keine bemerkbare Reaction. Bei höherer Temperatur, ungefähr bei 60° C. fing die Wirkung an; nach 3 Tagen war die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Osmiumoxyde ganz schwarz. Aber selbst nach 8 Tagen blieb der Geruch nach freier Osmiumsäure bemerkbar; es hatte sich zugleich etwas Kohlensäure gebildet. Zuletzt aber, nach längerer Zeit, verschwand der Geruch gänzlich, und dieses Verschwinden des Geruches wiederholte sich auch später beim mehrmaligen Zusetzen neuer Antheile von Osmiumsäure. Nachdem im Verlaufe von 40 Tagen die Oxydation beendigt zu sein schien, wurde die Flüssigkeit vorläufig einer Destillation unterworfen um zu erfahren, ob sich nicht Ameisensäure oder andere flüchtige Oxydationsproducte gebildet hatten. Das Destillat hatte weder einen bemerkbaren Geruch noch eine saure Reaction. Der Rückstand von der Destillation wurde nun mit etwas Ammoniak erhitzt und dann filtrirt; das Filtrat bräunte sich beim Abdampfen und gab bei gehöriger Concentration gleichfalls Krystalle von saurem oxalsauren Ammoniak. Die Mutterlauge von diesem Salze wurde hierauf mit Bleizucker gefällt und dadurch ein schwerer schmutzig-weisser Niederschlag *) erhalten, welcher, mit Schwefelhydrogen zersetzt, eine saure Flüssigkeit gab, die neben Kleesäure, eine andere organische Säure, höchst wahrscheinlich Zuckersäure enthielt. Zur Entfernung der Kleesäure wurde eine Gypslösung hinzugethan, dann filtrirt, hierauf mit Ammoniak gesättigt, abgedampft und mit Weingeist vermischt. Der Gyps und das schwefelsaure Ammoniak blieben ungelöst und das Ammoniaksalz der Säure löste sich im Weingeiste. Es konnte aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden, deren Menge jedoch so gering war, dass keine weiteren Versuche damit angestellt werden konnten.

3) Arabisches Gummi wird durch Osmiumsäure auf ähnliche Weise oxydirt wie die beiden vorhergehenden Substanzen. Die

---

*) Nach Fällung dieses schmutzig-weissen Niederschlages brachte Bleiessig in der abfiltrirten Flüssigkeit einen anderen schmutzig-weissen Niederschlag hervor, welcher nach einiger Zeit unter der Flüssigkeit sich röthete und mit Schwefelhydrogen zersetzt eine saure Flüssigkeit gab, die nach dem Abrauchen zu einer firnissartigen Masse eintrocknete, welche sauer schmeckte und sich leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist auflöste.

Auflösung des Gummi gemischt mit der Osmiumsäure, fing bei 80° C. nach 2 Tagen sich zu färben an. Anfangs ging die Reaction sehr langsam, später etwas schneller vorwärts. Nach zwei Wochen hatte die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen und auf dem Boden des Gefässes sah man Stücke eines schleimigen Niederschlages. Eine Entwickelung von Kohlensäure war nicht zu bemerken. Nach wiederholtem Hinzugiessen neuer Antheile Osmiumsäure verschwand der Niederschlag, zugleich aber auch der Geruch nach Osmiumsäure, wenn nämlich die Flüssigkeit einige Zeit digerirt worden war. Endlich wurde das Ganze schwarz und undurchsichtig und nun war die Oxydation so weit fortgeschritten, dass das Osmiumoxyd abgeschieden werden konnte. Ein von der oxydirten Flüssigkeit abgeschiedener Antheil enthielt eine Spur flüchtiger Säure, welche mir Essigsäure zu sein schien. Die durch Erhitzen mit Ammoniak filtrirte Flüssigkeit enthielt gleichfalls oxalsaures Ammoniak; ohne dieses Salz durch Krystallisation abzuscheiden, wurde die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, und dadurch oxalsaures Bleioxyd erhalten, aus dem Oxalsäure in Krystallen dargestellt wurde. Die vom oxalsauren Bleioxyde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Bleiessig einen gallertartigen Niederschlag, der sich aber beim Stehen unter der Flüssigkeit nicht röthete.

4) Eine Auflösung von Gerbsäure mit Osmiumsäure gemischt, bildet sogleich eine tief dunkelblaue undurchsichtig erscheinende Flüssigkeit, welche nur in dünnen Schichten durchsichtig ist. Zugleich verschwindet auch der Geruch nach Osmiumsäure. Es scheint also, als verbinde sich die Osmiumsäure direct mit der Gerbsäure. Diese Verbindung lässt sich ohne sichtbare Veränderung bis zur Trockne abdampfen und stellt eine glänzend schwarzblaue lösliche amorphe Schicht dar. Erst beim Auflösen derselben in einer grossen Quantität Osmiumsäure beginnt die Oxydation der Gerbsäure, welche durch Erwärmung sehr beschleunigt wird, und sich durch das Ausscheiden von schwarzem Osmiumoxyde kund thut. Wenn die Oxydation ihren höchsten Grad erreicht hat und neu hinzugegossene Antheile der Osmiumsäure, beim längeren Digeriren ihren Geruch nicht mehr verlieren, kann die Flüssigkeit nach dem Erhitzen mit Ammoniak sehr leicht filtrirt werden. Das hierbei erhaltene Osmiumoxyd war schleimig, nicht aber wie in den 3 vorhergehenden Fällen körnig.

Es muss also eine Verbindung des Oxydes mit einem Oxydationsproducte der Gerbsäure gewesen sein; dieses Product ist höchstwahrscheinlich keine Säure gewesen. Ich habe kein Mittel gefunden, diese Substanzen von dem Oxyde zu trennen; auch war die Quantität zu gering, um aus dem Versuche, wenn er gelungen wäre, etwas Erhebliches zu folgern. Die von dem Oxyde getrennte, filtrirte Flüssigkeit hatte eine rothbraune Farbe, war jedoch vollkommen durchsichtig und gab nach dem Abdampfen braune Krystallnadeln und zugleich eine braune, flockige huminähnliche Substanz. Nachdem die abgerauchte Flüssigkeit mit dem Salze wieder in Wasser gelöst und filtrirt worden war, wurde durch Bleizucker ein Niederschlag erhalten, der nach der Zersetzung mit Schwefelhydrogen krystallisirte Oxalsäure gab. Bleiessig erzeugte in der, vom oxalsauren Bleioxyde abfiltrirten Flüssigkeit von Neuem einen Niederschlag eines Bleisalzes, aus dem ich durch Schwefelhydrogen eine gleichfalls krystallisirbare Säure erhielt, welche grosse Aehnlichkeit mit der Korksäure hatte, sich sehr schwer in kaltem Wasser löste, bei vorsichtigem Erhitzen sich verflüchtigte und die meisten Reactionen der Korksäure zeigte. Die Quantität war leider zu gering, um durch eine Elementaranalyse ihre Identität mit der Korksäure feststellen zu können.

5) Durch vorsichtige Sublimation aus dem rohen Indigo dargestelltes reines Indigoblau wird von der Osmiumsäure nur wenig angegriffen. Nach zweiwöchentlicher Digestion bei 75° C. hatte sich fast nichts aufgelöst, allein ein kleiner Antheil abgeschiedenen Osmiumoxydes deutet auf eine geringe Oxydation.

Indigoblau nach der Methode von Berzelius auf nassem Wege dargestellt, oxydirt sich jedoch viel leichter bei etwas erhöhter Temperatur; die blaue Flüssigkeit färbt sich schwarz und zeigt hierauf in dünnen Schichten eine gelbe Farbe durch Bildung von Isatin, das ich jedoch im isolirten Zustande nicht erhalten konnte. Die Oxydation schreitet jedoch weiter, erfordert aber eine längere Zeit und sehr viel Osmiumsäure, bevor sie ihr Maximum erreicht. Auch diese oxydirte Flüssigkeit giebt auf die früher angegebene Weise mit Ammoniak behandelt und mit Bleisalz gefällt, eine namhafte Menge reiner Oxalsäure.

6) Salicin, mit Osmiumsäure übergossen, giebt Anfangs eine farblose Lösung, aber bald, selbst bei gewöhnlicher Temperatur,

besonders aber in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit Anfangs gelb, hierauf braun, zuletzt schwarz. Der Geruch nach Osmiumsäure verschwindet und an Stelle dessen tritt ein sehr deutlich wahrnehmbarer Geruch nach salicyliger Säure hervor. Entwikkelung von Gas ist nicht wahrnehmbar, und zwar nur deswegen, weil die Menge des Salicin sehr gering, die der Flüssigkeit sehr gross war, von welcher das Gas verschluckt werden konnte. Ein Theil des Osmiumoxydes hatte sich am Boden des Gefässes abgelagert, doch blieb noch viel schwebend in der Flüssigkeit. Diese wurde einer mehrmaligen Destillation mit neuen Antheilen Osmiumsäure unterworfen, wobei der Geruch derselben nach und nach verschwand, ohne dass unzersetzte Osmiumsäure in die Vorlage überging. Die überdestillirte Flüssigkeit hatte einen starken Geruch nach salicyliger Säure, die Menge derselben war jedoch zu gering, als dass man sie in ihrer ölartigen Form hätte abscheiden können. Beim Hinzuthun von kohlensaurem Kalk nahm die farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und färbte sich mit Eisenchlorid vermischt, deutlich violett.

Die in der Retorte zurückgebliebene oxydirte Flüssigkeit klärte sich vollkommen und alles Osmiumoxyd hatte sich am Boden des Gefässes abgelagert. Diese Flüssigkeit wurde abfiltrirt, bis zur Trockne abgeraucht und der Rückstand mit Aether behandelt. Dieser gab beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Säure, in seidenglänzenden Blättchen, von süss-säuerlichem Geschmack und war der Benzoesäure sehr ähnlich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirte sie sehr leicht in Nadelform, liess sich leicht verflüchtigen, färbte sich mit Eisenchlorid tief violettblau, kurz sie hatte alle unverkennbaren Eigenschaften der Salicylsäure. Was der Aether nicht gelöst hatte, bestand grösstentheils aus Oxalsäure, die ich auch in Krystallen darstellte, nachdem ich die Lösung der Substanz in Wasser mit Bleisalz gefällt und das kleesaure Bleioxyd mit Schwefelhydrogen zersetzt hatte.

Die Oxydation des Salicin's ist eines der schönsten Beispiele der Reaction der Osmiumsäure; sie ist am leichtesten ausführbar und giebt die reinsten Resultate. Während das Saligenin des Salicin's durch die kräftigsten Oxydationsmittel nur in salicylige Säure übergeführt wird, giebt die Osmiumsäure sehr leicht

neben salicyliger Säure auch die Salicylsäure, zugleich mit dem Oxydationsproducte des Zuckers, der Oxalsäure.

Es wäre sehr interessant, diese Versuche in grossem Maasstabe anzustellen, um auch die Resultate quantitativ zu bestimmen. Leider waren diese Versuche meine letzten, ich hatte nicht mehr Osmiumsäure vorräthig und meine angegriffenen Augen erlaubten mir keine Arbeiten zur Darstellung neuer Quantitäten dieser Säure.

7) Harnsäure mit Osmiumsäure übergossen bräunt und schwärzt sich sehr bald bei schwachem Erwärmen. Der Geruch nach Osmiumsäure verschwindet nach und nach, aber die Flüssigkeit lässt sich nach dem Erwärmen mit Ammoniak nicht klar filtriren, sondern es geht Osmiumoxyd mit durchs Filter. Die Gegenwart des Oxydes verhindert aber nicht, dieselbe mit essigsaurem Bleioxyde zu fällen und aus dem Niederschlage durch Schwefelhydrogen Oxalsäure darzustellen. Raucht man die Flüssigkeit, ohne sie mit Bleisalz gefällt zu haben, ab, so färbt sich die Wand der Schale roth, wahrscheinlich von Gegenwart des Alloxans. Thut man eine bedeutende Quantität Salpetersäure zu der erkalteten Flüssigkeit, so wird das Osmiumoxyd körnig und nun lässt sich dieselbe filtriren. Aus dieser sauren Flüssigkeit erhält man eine geringe Menge blättriger Krystalle des salpetersauren Harnstoffes, der mit kohlensaurem Kali und dann mit Alkohol behandelt prismatische Krystalle des reinen Harnstoffes lieferte, welche bei Einwirkung der gasförmigen salpetrigen Säure unter Aufbrausen und Entwickelung von Kohlensäure zerstört wurden.

Die Schwierigkeit, mit welcher sich das ausgeschiedene Osmiumoxyd von der Flüssigkeit trennen lässt, macht die genaue Untersuchung der hier auftretenden Oxydationsproducte fast unmöglich, nur Oxalsäure und Harnstoff lassen sich unzweifelhaft nachweisen. Die Bildung des Alloxans oder anderer Oxydationsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel ist wahrscheinlich, doch nicht mit Bestimmtheit darzuthun. Höchst wahrscheinlich aber ist es, dass neben der Oxalsäure und dem Harnstoffe sich auch Allantoin bildet, eben so wie bei Einwirkung des Bleihyperoxydes auf Harnsäure.

Ausser diesen hier aufgezählten Substanzen, wurden noch mehrere andere hinsichtlich ihres Verhaltens zur Osmiumsäure

geprüft, aber weniger befriedigende Resultate erhalten. Einige derselben werde ich in der Kürze anführen.

Terpentinöl mit Osmiumsäure erleidet sogleich bei dem Mischen eine theilweise Oxydation, das Gemenge wird erst gelb, dann braun und zuletzt schwarz; der Geruch der Osmiumsäure verschwindet und das Terpentinöl verwandelt sich in ein dickflüssiges Harz, das gemengt mit einem Antheil ausgeschiedenen Osmiumoxydes, eine schwarze Farbe hat und den Wänden des Gefässes als Schicht anklebt. Die wässrige Flüssigkeit von brauner Farbe enthält etwas sehr fein zertheiltes Osmiumoxyd und lässt sich gut filtriren, wobei das Oxyd abgeschieden und die Flüssigkeit farblos wird. Das schwarze Harz löst sich in Alkohol mit schwarzer Farbe und beim Filtriren geht das beigemengte Oxyd mit durch das Filtrum. Dampft man jedoch die Lösung bis zur Trockne ab, und behandelt man den Rückstand abermals mit Alkohol, so lässt sich die Lösung mit Zurücklassung des Oxydes filtriren. Das Filtrum hat eine bräunliche Farbe, reagirt nicht sauer, und enthält ein nicht krystallinisches amorphes Harz, welches weder Sylvinsäure noch Oxysylvinsäure ist.

Das Benzoyloxyd Loewig's, die von Ettling durch Destillation des benzoesauren Kupferoxydes erhaltene Substanz wird von der Osmiumsäure, selbst bei gesteigerter Temperatur, nur wenig angegriffen. Nach Verlauf von einigen Wochen jedoch schwärzt sich die Flüssigkeit ein wenig und diese Schwärzung deutet auf eine geringe Einwirkung. Man kann hier nicht einwenden, dass die wässrige Osmiumsäure die fettartige Substanz nicht netzt und daher nicht einwirke, denn das Terpentinöl, welchem ebenfalls die wässrige Säure nicht adhärirt, wird so äusserst leicht oxydirt.

Eine Auflösung des Mannits in Osmiumsäure wurde im Verlaufe von einem halben Jahre, selbst bei gesteigerter Temperatur nur wenig verändert, sie färbte sich nur etwas bräunlich ohne sichtbare Abscheidung von Osmiumoxyd, denn die Flüssigkeit blieb vollkommen durchsichtig.

Glycerin giebt mit Osmiumsäure eine amethistfarbene Lösung, welche mit Aetzammoniak eine schöne saphirblaue Färbung annimmt.

Schliesslich führe ich noch an, dass nach der Beobachtung des Professors Claus (Branell *de aciđi osmici in homines*

et animalia effecto, commentatio physiologica. Seite 87) Alkohol durch die Osmiumsäure zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und dass das dabei sich ausscheidende Oxyd die Zusammensetzung $Os\,O_2 + 2\,aq$ hat. Durch diese oxydirende Wirkung erklärt Branell die physiologischen Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung der Osmiumsäure auf den thierischen Organismus wahrnehmen lassen.

Die Osmiumsäure gehört demnach, obgleich sie nur langsam einwirkt, zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, welche vor den andern, der Salpetersäure, dem Chlor und den übrigen Metallsäuren den Vorzug hat, dass ihre Einwirkung nicht stürmisch erfolgt, sondern nach und nach weiter schreitet und somit geeignet zu sein scheint, die verschiedenen Phasen der Oxydation organischer Körper zur Anschauung zu bringen. Zugleich scheint das sich ausscheidende Oxyd keine sogenannte Substitutionsproducte bilden zu können, wie die Salpetersäure und die Haloide; auch verbindet es sich nur in seltenen Fällen mit den sauren Oxydationsproducten, weil es einen elektro-chemisch negativen Character hat und nur in seltenen Fällen mit Sauerstoffsäuren Verbindungen eingehen kann. Dieses Oxyd zeigt im Gegentheil bedeutende Verwandtschaft zu den Basen, und die Trennung des bei der Oxydation ausgeschiedenen, sehr fein zertheilten Osmiumoxydes durch Ammoniak, beruht auf dem Umstande, dass es Ammoniak aufnimmt, dabei körnig wird und somit leichter durch das Filtrum zu trennen ist.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Osmium- oder die osmige Säure, selbst das Osmiumoxyd sich mit den ersten, noch nicht stark sauren Oxydationsproducten der oxydirten Substanz verbinden kann, und darauf scheint der Umstand zu beruhen, dass in den ersten Perioden der Reaction die Trennung des Oxydes so schwierig ist, dass ich bisher kein Mittel habe auffinden können, diese zu bewerkstelligen. Namentlich deutet das Verhalten der Gerbsäure und des Glycerins zur Osmiumsäure auf derartige Verbindungen. Bei grösserer Vertrautheit mit dem Gegenstande wird man ohne Zweifel Mittel finden auch aus diesen Verbindungen die Oxydationsproducte darzustellen, und somit die Oxydationsphasen genauer zu bestimmen.

Meine präliminäre Arbeit hat nur den Zweck, die Chemiker namentlich Chemiker unseres Vaterlandes auf diesen Gegenstand

aufmerksam zu machen. Manche mögen Gelegenheit haben sich eine bedeutende Quantität der in St. Petersburg angehäuften, bisher unbenutzten Platinrückstände zu Darstellung der Osmiumsäure zu verschaffen, und diese könnten sich ein ganz besonderes Verdienst erwerben, diesen für die organische Chemie viel versprechenden Gegenstand genauer zu erörtern.

XL.

Ueber die Darstellung des Kalium.

Von

J. Mareska und ***F. Donny.***

(*Im Auszuge aus d. mémoires de l'académie Belgique.*)

(Mit Abbildungen auf Tab. I.)

Die geringe Ausbeute von Kalium, welche nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Thenard und mittelst der Elektricität erhalten wird, hat der Brunner'schen Methode, Zersetzung des kohlensauren Kalis mit Kohle, den Vorzug gegeben. Die Ausführung dieses Verfahrens gehört aber bekanntlich zu den schwierigsten Operationen der Chemie. Viele Autoren haben, wiewohl vergeblich, die Schwierigkeiten zu beseitigen und das Verfahren zu verbessern gesucht. Auch wir stellten uns die Aufgabe eine Verbesserung des Verfahrens herbeizuführen, und, indem wir sorgfältig den Fehlerquellen desselben nachforschten, fanden wir das Mittel, die Hindernisse, wenn auch nicht vollständig zu entfernen, doch wenigstens beträchtlich zu vermindern. Das Resultat unserer Versuche theilen wir in Folgendem mit.

Erstes Kapitel.

§. 1. Gegenwärtiger Zustand der Wissenschaft hinsichtlich der Bereitung des Kalium.

Zur Darstellung des Kalium wird im Allgemeinen Folgendes empfohlen:

Der rohe Weinstein wird in einem grossen hessischen Tiegel geglüht, welcher mit einem Deckel verschlossen ist und dessen Fugen zur Abhaltung der Luft mit Thon verstrichen sind.

Sobald sich nicht mehr brennbare Gase entwickeln, wird der Tiegel erkalten gelassen; man pulvert die geglühte Masse und mischt sie mit grob gepulverter Kohle. Die Mischung wird alsdann in eine Flasche von Schmiedeeisen gebracht, welche als Retorte dient, und an die mittelst einer eisernen Röhre eine Vorlage angepasst wird.

Die meisten Autoren empfehlen die Retorte mit Lehm zu überziehen. Sie wird bei einer hohen Temperatur in einem gut ziehenden Ofen erhitzt.

Es kommt häufig bei dieser Operation vor, dass die eiserne Röhre verstopft wird, entweder durch mechanisch fortgerissene Massen oder durch den Absatz von Körpern, welche von der Einwirkung des Kohlenoxydgases auf Kalium herrühren.

Um dieses Hinderniss zu beseitigen, reinigt man die Röhre mittelst eines Eisenstabes. Einige Chemiker schreiben vor, dass die Verbindungsröhre der Retorte mit der Vorlage möglichst kurz sei, und beständig in ihrer ganzen Länge im Glühen erhalten werde.

Brunner giebt an, dass nach diesem Verfahren bis 3% Kalium aus dem rohen Weinstein erhalten würden; Pleischl erhielt aus 6 Pf. Weinstein oder 36 Unzen verkohltem Weinstein $9^1/_4$ Unze Kalium, also aus 1200 Grm. verkohltem Weinstein 300 Grm. Kalium.

Wenn das Brunner'sche Verfahren beständig eine so grosse Ausbeute lieferte, so hätte man keinen Grund, es, wenigstens in Hinsicht der Ausbeute, zu verbessern. Aber gewöhnlich liefert dieses Verfahren ausserordentlich verschiedene Resultate und sehr oft nur geringe Mengen von Kalium, so dass ein glückliches Resultat als eine Ausnahme betrachtet werden kann. Dumas giebt das Mittel der Ausbeute von 15 bis 40 Grm. an, und Berzelius führt an, dass man zuweilen, wenn man alle möglichen Vorsichtsmassregeln nimmt, nur eine schwarze Masse, ohne Spuren von freiem metallischen Kalium erhält; er fügt ganz richtig hinzu, dass im Allgemeinen nur eine sehr kleine Menge von Kalium im metallischen Zustande übergehe, und dass der grösste Theil mit dem Gase in noch unbekannter Verbindung entweiche, während ein andrer, ebenfalls beträchtlicher Theil in eine schwarze, unschmelzbare Masse verwandelt wird.

Die ausserordentlich verschiedene Ausbeute ist nicht das

einzige Uebel, welches das gegenwärtige Verfahren darbietet; ein noch grösseres, welches die Hauptursache ist, dass sich nur wenige Personen mit der Bereitung des Kalium beschäftigen, liegt darin, dass sich der Apparat mit Leichtigkeit verstopft und dass es dann schwierig ist, das Hinderniss zu beseitigen. Diese Verstopfungen sind die Quelle von Gefahren und nöthigen oft die Operation lange vor ihrer Beendigung zu unterbrechen.

Die Ursache dieser Unannehmlichkeiten liegt in der Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Kalium. Man wird demnach nur dann, wenn man diese Einwirkung sorgfältig untersucht, dahin gelangen, die Operation zu erleichtern.

§. 2. Einwirkung des Kohlenoxydgases auf das Kalium.

Das Kalium verhält sich bei Gegenwart von Kohlenoxyd auf folgende drei Weisen:

1. Das Kalium und das Kohlenoxyd können sich in sehr hoher Temperatur gleichzeitig erzeugen und sich mischen, ohne aufeinander zu wirken.

Dieses Verhalten ist einleuchtend, und findet seine Bestätigung in dem angewendeten Verfahren selbst. Da das Metall durch die Zersetzung des Kaliumoxydes mittelst Kohle bei hoher Temperatur dargestellt wird, so ist es klar, dass das Kalium bei dieser Temperatur das Kohlenoxyd nicht zersetzen kann. Wenn es anders wäre, so würde daraus folgen, dass der Kohlenstoff unter denselben Umständen zu gleicher Zeit mehr oder weniger Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Kalium habe, was unmöglich ist; ausserdem würde das gebildete Kalium das Kohlenoxyd zersetzen und anstatt freies Metall zu erhalten, erhielte man Kali und Kohle.

2. Das feste oder flüssige Kalium wirkt auf das Kohlenoxyd ein und verändert sich.

Diese Thatsache, welche leicht durch den Versuch zu beweisen ist, ist von mehreren Autoren angegeben worden. Gmelin glaubt, dass das Kalium unter gewissen Umständen das Kohlenoxyd verschlucke.

3. Wenn man ein Gemenge von Kohlenoxydgas und dampfförmigem Kalium in geräumige und abgekühlte Vorlagen eintreten lässt, so condensirt sich das Kalium nicht im metallischen Zustande.

Dieses Verhalten ist von der grössten Wichtigkeit. Wir fanden es durch folgenden Versuch. An eine mit verkohltem Weinstein gefüllte Retorte aus Schmiedeeisen wurde mittelst einer eisernen Verbindungsröhre eine zweite der ersteren ähnliche Retorte angepasst, die aber eine Oeffnung zum Entweichen der Gase enthielt. *) Diese zweite Retorte war leer und diente als Vorlage. Der Apparat wurde dann in einen gut ziehenden Ofen gebracht und so erhitzt, dass die Retorte und die Verbindungsröhre glühten und das Metall in Dampfform in die Vorlage eintrat. Wir bemerkten nicht die geringste Verstopfung der Verbindungsröhre; aber während der Operation erzeugte sich eine grosse Menge brennbarer Gase, welche viel regenerirtes Kali und Kohle mit sich fortrissen. In der Vorlage hatte sich eine leichte schwarze Masse condensirt, welche fast vollständig aus Kohle und Kali bestand. Diese schwarze Masse enthielt kein freies Kalium, und lieferte auch nach einer gleichen zweiten und dritten Destillation nicht die geringste Spur davon.

§. 3. Erklärung der Fehler und der Schwierigkeiten, welche die Bereitung des Kalium nach dem gewöhnlichen Verfahren darbietet.

Das angeführte Verhalten setzt uns in den Stand, die Fehler des Brunner'schen Verfahrens zu erkennen und zu entfernen. Durch die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Kali erzeugt sich in der Retorte Kohlenoxyd und Kalium. Ein Theil des gebildeten Metalles condensirt sich in der Verbindungsröhre, aber eine grössere Menge dringt in Dampfform in die Vorlage. Der ganze zweite Theil des Metalles ist unwiderruflich verloren. Schon Berzelius bemerkte, wie wir oben erwähnt haben, dass dieser Theil im Zustande eines entzündlichen Gases in die Luft entweiche, aber er hatte nicht nach der Ursache geforscht. Diese Ursache wird durch unsere dritte Angabe angezeigt. Das dampfförmige Kalium condensirt sich bei Gegenwart von Kohlenoxydgas nicht in den Vorlagen von der Form und der Grösse der Brunner'schen.

Wenn das in der Verbindungsröhre condensirte Metall er-

*) Die Retorte und Vorlagen waren zwei eiserne Flaschen, in denen Quecksilber aus Spanien versandt worden war.

halten würde, so würde, trotz des Verlustes des in Dampfform entweichenden Metalles, die Ausbeute noch sehr befriedigend sein; es fliesst aber nur eine kleine Menge des condensirten Metalles in die Vorlage; der Rest haftet an der Innenwand der Röhre, verwandelt sich durch die beständige Einwirkung des Kohlenoxydes in eine unschmelzbare, kohlige Masse, und wird, indem diese sich anhäuft, die Ursache von Verstopfungen.

Das gegenwartige Verfahren führt demnach auf zweierlei Art grosse Verluste herbei. Einestheils werden sie durch die Anwendung einer fehlerhaften Vorlage und anderntheils durch die Condensation des Metalldampfes in der Verbindungsröhre veranlasst. Diese Condensation ist auch die Ursache der Gefahren bei der Operation.

Die Autoren, welche das Verfahren zu verbessern suchten, haben sich keineswegs mit den Ursachen der Verluste beschäftigt, und haben nur daran gedacht, die Verstopfung der Röhre und ihre Gefahren zu beseitigen. Da sie beobachteten, dass die Verstopfung nicht immer bei der Anwendung des Eisenstabes entfernt wird, so versuchten sie, ihr zuvor zu kommen und empfahlen, die Dicke der vordern Wand des Ofens zu vermindern, und die Ziegelsteine durch eine einfache Eisenplatte zu ersetzen, in welcher eine Oeffnung für die Verbindungsröhre wäre; diese Röhre sollte so kurz als möglich sein und bis zum Eintritt in die Vorlage glühend erhalten werden.

Diese Vorschläge, welche alle die Erhöhung der Temperatur in der Verbindungsröhre bezwecken, sind offenbar sehr nützlich und geeignet das Uebel, welches sie zu beseitigen suchten, zu vermindern. Es ist gewiss, dass, da das Kohlenoxydgas bei hoher Temperatur nicht auf das Kalium einwirkt, in dem ganzen stark erhitzten Theil der Röhre keine Verstopfung möglich ist. Da indessen die Condensation in dem im Recipienten befindlichen Theile der Röhre dennoch vor sich geht, so vermag man wohl die Stelle der Verstopfung zu verkürzen, und sie leichter zu überwinden, aber man kann sie nicht unmöglich machen. Dann aber verringert man auch, mit der Verminderung der Condensationsoberfläche, die Ausbeute an Metall, welches durch die Absorption des Kohlenoxydgases verloren geht; auf der andern Seite vermehrt man beträchtlich die Menge des Metalles, welches als entzündliches Gas fortgeht.

Mitscherlich machte besonders auf die Nothwendigkeit aufmerksam, einen grossen Theil der Röhre im Glühen zu erhalten; er gab auch den richtigen Grund an.

Mitscherlich's Rath ist, abgesehen davon, dass er sich nur auf einen der Fehler des Verfahrens bezieht und ihn nicht vollkommen beseitigt, sehr schwierig auszuführen. Es ist nicht leicht die beiden Theile einer und derselben Röhre beständig bei so verschiednen Temperaturen zu erhalten, und dennoch hängt von der genauen Befolgung des Vorschlages das Resultat der Operation ab. Erstreckt sich die Rothglühhitze des einen Endes der Röhre bis zu dem andern, so gelangt alles Kalium in Dampfform in die Vorlage und alles geht verloren. Vernachlässigt man in dieser Befürchtung, die Temperatur hinreichend zu erhöhen, so vermehrt man in der Röhre die Bildung der schwarzen unschmelzbaren Substanz und man bringt aufs Neue die zur Verstopfung günstigen Bedingungen hervor.

Aus diesen Betrachtungen schien uns nothwendigerweise hervorzugehen, *dass der Erfolg bei der Bereitung des Kalium davon abhinge, dass erstens das Metall nicht in der Verbindungsröhre der Retorte mit der Vorlage condensirt werde, und dann, dass eine Vorlage construirt werde, welche das gebildete Kalium zu condensiren und so bald als möglich der Einwirkung des Kohlenoxydgases zu entziehen vermöge, ohne dass eine zu grosse Menge in Dampfform entweiche.*

§. 4. Untersuchung der Ursachen, welche auf die Construction des Apparates keinen Bezug haben, die aber auf die Gewinnung des Kalium einen sehr bedeutenden Einfluss ausüben.

Im Laufe unserer Untersuchungen erkannten wir, dass ausser den Fehlern, welche der Apparat darbietet, noch andere Ursachen oft einen sehr schädlichen Einfluss auf den Gang der Operation äussern können, und die desshalb ebenfalls mit der grössten Aufmerksamkeit untersucht werden müssen. Diese Ursachen sind: die Gegenwart von Cyankalium in der das Kalium liefernden Mischung, das Schmelzen der Retorte, und ein fehlerhaftes Verhältniss zwischen der Menge der Kohle und der des kohlensauren Kali's in dem verkohlten Weinstein.

Das Cyankalium, welches bei einer sehr hohen Temperatur flüchtig ist, wird durch die Gase, welche sich mit dem erzeugten

Kalium entwickeln, fortgeführt; es condensirt sich in der Verbindungsröhre und giebt, wenn es reichlich vorhanden ist, zu bedenklichen Verstopfungen Veranlassung. Da die Art und Weise, wie sich das Cyanür bei der Verkohlung des Weinsteins bildet, bekannt ist, so war es uns nicht schwer, seine Bildung zu vermeiden; wir werden das Mittel hierzu später angeben. Ebenso werden wir in einem andern Kapitel anführen, wie wir das Schmelzen der Retorte verhindern, ohne zu einem Beschlage Zuflucht zu nehmen.

Schon vor zwei Jahren glaubten wir unsere Versuche beendet zu haben, als wir durch eine Beobachtung zu neuen Versuchen veranlasst wurden, nämlich dadurch, dass die relativen Mengen des kohlensauren Kali's und der Kohle auf die Natur, die Beschaffenheit und die Menge des Produktes einen sehr bedeutenden Einfluss ausüben.

Wir hatten bereits unter der Beobachtung der oben angegebenen Bedingungen nahe an 2 Kilogrammen Kalium dargestellt, ohne dass nur eine einzige Operation fehlgeschlagen wäre, als wir zur Aufklärung eines Zweifels zu neuen Versuchen genöthigt wurden. Der Vorrath von Weinstein, welchen wir am Anfange unsrer Versuche verwendeten, war erschöpft, und wir wurden zur Anschaffung einer neuen Menge genöthigt. Wir waren überrascht, als wir bei der Bereitung des Metalls zum Theil die Schwierigkeiten und die Hindernisse wieder erscheinen sahen, welche wir vollkommen entfernt zu haben glaubten. Die Ausbeute war geringer, das Kalium unreiner und die Arbeit mühsamer. Nach einigen Bedenken glaubten wir die Ursache dieser Veränderungen dem Weinstein zuschreiben zu müssen, und wir entschlossen uns die Analyse davon zu machen. Glücklicherweise war uns vom ersten Vorrath genug Weinstein geblieben, um eine vergleichende Analyse machen zu können.

Diese Untersuchung zeigte uns, dass der geglühte rothe Weinstein, welcher uns weniger günstige Resultate geliefert hatte, mehr als die doppelte Menge Kohlenstoff enthielt als zur Reduction des kohlensauren Kali's zu Kalium nöthig war, während in dem guten geglühten Weinstein sich der Kohlenstoff genau in dem durch die Theorie angezeigten Verhältniss befand.

Wir machten alsdann einen Versuch mit gereinigtem Weinstein. Dieser lieferte ebenfalls eine geringere Ausbeute; das

Kalium kam schnell und gut, und es war ziemlich rein, aber die Röhre verstopfte sich bald durch Schmelzen und Aufblähen der in der Retorte befindlichen Mischung. Aus der Analyse dieses geglühten Weinsteins ersahen wir, dass nur die Hälfte des Kohlenstoffs darin enthalten war, welche der Theorie nach zur Reduction des vorhandenen Kali's erfordert wurde.

Diese Resultate veranlassten uns natürlich ein Gemisch von rohem und von gereinigtem Weinstein in passenden Verhältnissen zu glühen, um in dem Rückstande genau die zur Reduction des kohlensauren Kali's erforderliche Menge Kohlenstoff zu erhalten. Bei Anwendung einer solchen Mischung machte es uns nicht mehr die geringste Mühe, unsere ersten glücklichen Erfolge wieder zu erlangen.

Aus diesen Versuchen erkannten wir die Nothwendigkeit, den zur Bereitung des Kalium dienenden Weinstein vorher zu analysiren und die Regel aufzustellen, ***dass in dem verkohlten Weinsteine der Kohlenstoff und das kohlensaure Kali sich so viel als möglich in dem durch die Theorie angezeigten Verhältnisse befinden müssen.*** *)

---

*) Die verschiednen Weinsteine, von denen im Vorhergehenden die Rede ist, lieferten folgende Resultate:

1. *Analyse eines Weinsteins, welcher eine passende Mischung von Kohle und kohlensaurem Kali enthielt und zu unseren ersten Versuchen diente.*

30 Grm. Weinstein lieferten nach dem Glühen einen Rückstand von 10,3 Grm., dieser enthielt

		In 1000 Theilen
kohlensaures Kali	7,85	762,13
Kohle	1,4455	140,34
kohlensauren Kalk (unreiner)	1,0045	97,53
	10,3000	1000,00

Die zur Reduktion von 762,13 kohlensaurem Kali zu Metall und von 97,53 kohlensaurem Kalk zu Kalk der Theorie nach nothwendige Menge Kohle beträgt 132,31 und 11,71, in Summe 144. Die Mischung enthielt 140,34.

2. *Analyse eines rohen Weinsteins, welcher nach der Verkohlung einen Rückstand zu einer schwierigen Arbeit lieferte.*

10 Grm. nach dem Glühen gebliebenen Rückstandes enthielten:

		Auf 1000
kohlensaures Kali	5,75	575,0
Kohle	2,805	280,5
kohlensauren Kalk	1,445	144,5
	10,000	1000,0

Zweites Kapitel.

Die Gewinnung des Kalium mittelst kohlensaurem Kali und Kohle erfordert eine Retorte, Verdichtungsapparate und einen gut ziehenden Ofen.

Die Menge der zur Reduktion von 575 kohlensaurem Kali und von 144,5 kohlensaurem Kalk der Theorie nach nöthigen Kohle beträgt 117,17. Die Mischung enthielt demnach ohngefähr 163 Theile Kohle zu viel.

3. *Analyse eines Weinsteins, welcher ebenfalls eine unvollkommene Arbeit lieferte:*

15 Grm. Weinstein gaben 4,68 Grm. Rückstand; 4,28 dieses Rückstandes bestanden aus:

		Auf 1000
Kohle	1,004	234,58
kohlensaurem Kali	2,770	647,20
kohlensaurem Kalk	0,506	118,22
	4,280	1000,00

Die Theorie verlangt zur Reduction dieser Salze 126,54 Theile Kohle; 1000 Theile des Gemisches enthielten demnach einen Ueberschuss von 108,05 Kohle.

4. *Analyse eines gereinigten Weinsteins.*

35 Grm. lieferten einen Rückstand von 11,6 Grm. 10 Grm. Rückstand enthielten

		Auf 1000
Kohle	0,75	75
kohlensaures Kali	8,50	850
kohlensauren Kalk	0,75	75
	10,00	1000

Die Theorie verlangt zur Reduction von 1000 Theilen 156,56 Grm., es waren demnach 81,56 Kohlenstoff zu wenig vorhanden.

5. *Analyse einer Mischung von rohem und gereinigtem Weinstein,*

Diese Mischung, welche gute Resultate lieferte, wurde aus gleichen Theilen der beiden Salze gebildet. 30 Grm. der Mischung lieferten einen geglühten Rückstand von 9,67 Grm., welcher enthielt:

		In 1000
Kohle	1,31	135,47
kohlensaures Kali	7,45	770,43
kohlensauren Kalk	0,91	94,10
	9,67	1000,00

Die Theorie verlangt zur Zersetzung 145,040 Kohle; bis auf 9,57 Grm. enthielt die Mischung die der Berechnung nach zur Darstellung des Kalium nöthige Kohle.

6. *Andere Mischung von weissem und rothem Weinstein, welcher ebenfalls sehr günstige Resultate lieferte.*

20 Grm. der Mischung lieferten 6,42 Grm. Rückstand, welcher bestand aus:

Da wir den gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Apparat, die Retorte und die Röhre, welche sie mit der Vorlage verbindet, beibehalten haben, so könnten wir uns eigentlich mit der Beschreibung des Condensators, den wir an der Stelle der Vorlage gebrauchen, begnügen und anstatt der Beschreibung der übrigen Theile auf die Vorschriften der Lehrbücher verweisen. Dasselbe könnte auch mit der Art und Weise der Ausführung der Operation geschehen, nachdem wir die von uns gemachten Veränderungen beschrieben hätten. Allein wir haben es vorgezogen, bei allen Theilen der Darstellung in die kleinsten Details einzugehen, weil wir durch die von uns zahlreich ausgeführten Operationen eine ziemlich grosse Uebung erlangt haben, die es uns gestattet, wirklich nützliche Vorschriften von den weniger nützlichen zu sondern.

Indem wir so mit den von uns gemachten Erfahrungen alle Angaben benutzen, welche sich uns als wirklich nützlich zeigten, und welche in den verschiedenen Werken zerstreut liegen, glauben wir denjenigen Mühen und Nachsuchungen zu ersparen, welche sich mit der Darstellung des Kalium beschäftigen wollen.

§. 1. *Beschreibung des Apparates.*

Ofen. — Die zur Kaliumbereitung bestimmten Oefen müssen ausgezeichneten Zug haben. Sie müssen geräumig genug sein, um das Brennmaterial um und unter die Retorte mit Leichtigkeit legen und erhalten zu können. Die vordere Wand des Ofens darf nur wenig dick sein.

Der Ofen, dessen wir uns bedient haben, hat gegen die Mitte der Höhe eine Erweiterung; an dieser Stelle beträgt seine Breite 0,38 Meter. Die Tiefe (cc Fig. 1) ist dieser grösseren Breite gleich und die Höhe (aa Fig. 1) über dem Rost beträgt 50 Centimeter.

		In 1000 Theilen
Kohle	1,00	155,77
kohlensaurem Kali	4,74	738,31
kohlensaurem Kalk	0,68	105,92
	6,42	1000,00

Die Theorie verlangt 140,48 Grm. Kohle; demnach entsprach bis auf 15,29 Grm. die Mischung dem theoretischen Verhältnisse.

Er muss aus guten feuerbeständigen Ziegeln gebaut sein. In der Vorderwand liegen die Ziegel so, dass sie eine runde Oeffnung von 14 Centim. lassen. Ein eiserner Ring begrenzt innerhalb diese Oeffnung, welche während der Operation durch ein Eisenblech verschlossen ist, das in seinem Mittelpunkte ein Loch zum Durchgange des Retortenhalses hat.

Das Brennmaterial wird durch den obern Theil des Ofens eingebracht, welcher durch einen Deckel von Schmiedeeisen verschlossen wird. Der Rost besteht aus fünf eisernen, beweglichen Stäben, die 0,025 Meter Dicke haben und Zwischenräume von 0,022 Meter unter sich lassen.

Retorten und Mittel sie vor dem Schmelzen zu schützen. — Die meisten Chemiker bedienen sich zu Retorten der Flaschen von Schmiedeeisen, in welchen das Quecksilber versandt wird. Sie gewähren in der That grosse Vortheile. Man schraubt eine 11 Centimeter lange Röhre von Schmiedeeisen an.

Sofern nicht besondere Vorsichtsmassregeln genommen werden, gelangt man nur selten zum Ende der Arbeit, ohne dass die Retorte durchbohrt ist. Dieser Unfall wird durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Eisen bei der hohen Temperatur herbeigeführt, welcher die Retorte während der Operation ausgesetzt ist. Da wo die Berührung stattfindet, bildet sich Eisenoxyd, welches sich los löst; die auf einanderfolgende Bildung neuer Oxydschichten zerstört endlich die Retorte.

Um diese Wirkung zu verhindern, unterhält man unter der Retorte beständig eine Schicht Kohlen, so dass die Luft beim Durchströmen so vollständig als möglich ihres Sauerstoffs beraubt wird. Ausserdem ist es wichtig die Retorte mit einer Substanz zu überziehen, welche fähig ist, sie gegen die Einwirkung des Sauerstoffs zu schützen, welcher dem Brennmaterial entgangen ist. Das Mittel, welches am besten zur Erreichung dieses Zweckes beiträgt, besteht darin, *über die ganze Länge der Retorte beim beginnenden Glühen, verglasten und gepulverten Borax aufzustreuen. Der Borax schmilzt in der Hitze und fliesst die Wände entlang; er verbreitet sich so auf der ganzen Oberfläche des Gefässes und bildet darüber eine Glasur, welche es vollständig während der Operation schützt.*

Die Ersetzung des Thonkittes durch Borax scheint uns von grosser Wichtigkeit zu sein. Ausser, dass die Bereitung und die

Anwendung des Kittes unangenehme und mühsame Arbeit verursacht, führt sie auch selten zu einem glücklichen Resultate. Während der Operation löst sich entweder Kitt ab oder springt auf und legt die Wände der Retorte blos, so dass die Mühen, welche der Kitt verursacht, durch keinen Vortheil ausgeglichen werden.

Seitdem wir den Thonkitt durch den Borax ersetzt haben, haben wir nicht nur niemals eine Operation wegen Zerstörung der Retorte unterbrochen, sondern wir haben auch mit einem und demselben Gefässe vier bis fünf auf einander folgende Operationen ausgeführt.

Condensator oder Vorlage. — Die Vorlage, welche wir zum Gebrauche vorschlagen ist eine Art langer und flacher Büchse, welche an ihren beiden Enden offen ist und von denen das eine in einen runden Hals ausgeht, um der Röhre der Retorte angepasst werden zu können. (Fig. 2 a). Sie besteht aus Eisenblech von 4 Millimeter Dicke. Ihre Länge beträgt 30 Centimeter; sie hat 12 Centimeter Breite bei 6 Millimeter Höhe, ungerechnet die Dicke der Wände.

Der Hals (Fig. 2 a) hat nur einen Centimeter Länge, und der Rand ist im Innern schräg zugehend, damit der Rand der Röhre der Retorte sich genau anschmiegen kann, welcher nach aussen ebenfalls schräg zugeht. Das in diesem Recipienten condensirte Kalium lässt sich leicht herausbringen, da die ganze obere Wand mit der Hälfte des Halses beweglich ist und so als Deckel dient (Fig. 2 b). Während der Operation wird der Deckel auf der Büchse mittelst vier Schrauben festgehalten.

§. 2. *Art und Weise der Operation.*

Die Bereitung des Kalium umfasst drei verschiedene Operationen. Die erste hat zum Zweck, sich eine innige Mischung von kohlensaurem Kali und Kohle zu verschaffen. Durch die zweite wird das Metall abgeschieden und gesammelt, und durch die dritte wird das Metall gereinigt.

Bereitung der Mischung. — Die Mischung muss zwei ganz unumgänglich nothwendige Bedingungen erfüllen. Erstlich müssen das Carbonat und die Kohle ganz innig gemischt sein, dann muss sich darin, wie wir gezeigt haben, genau die Menge Kohle befinden, welche zur Zersetzung des Kali's und der Kohlensäure nöthig ist, ohne dass zu viel oder zu wenig darin ist.

Die erste Bedingung ist bereits von den Autoren angegeben worden, der Zufall liess uns die zweite entdecken.

Wenn man sich begnügt, das kohlensaure Kali mit Kohle zu mischen, so wird das Carbonat, welche Vorsicht man auch nehmen mag, in der Hitze schmelzen und die Kohle oben aufschwimmen. Um dieses Uebel zu vermeiden und eine sehr innige Mischung zu erhalten, glüht man das doppelt weinsaure Kali.

Hierzu wird der Weinstein in einen bedeckten Tiegel gebracht und mässig in einem Windofen erhitzt, so lange als noch brennbare Dämpfe entweichen. Während der Operation zieht sich die Masse zusammen, was einen neuen Zusatz von Weinstein möglich macht; alles Umrühren muss aber vermieden werden, *damit der Rückstand leicht und porös sei.* Nachdem der Tiegel aus dem Feuer entfernt ist, lässt man ihn so schnell als möglich bei Abschluss der Luft erkalten.

Wir haben uns zuerst der hessischen Tiegel bedient, wir zogen aber zuletzt einen grossen, eisernen Tiegel vor, welcher mit einem Deckel versehen war, der in der Mitte eine kleine Oeffnung enthielt. Sobald der Tiegel aus dem Feuer genommen ist, wird er mit einem befeuchteten Tuche umhüllt; die dadurch schnell herbeigeführte Erkaltung verhindert grössentheils die Bildung von Cyankalium.

Mehrere Autoren empfehlen, mit dem geglühten Weinstein Kohle in kleinen Stücken oder als grobes Pulver zu vermischen, wahrscheinlich um die Masse zu zertheilen und die Reduction und die Entwicklung des Kalium zu begünstigen; wir haben uns aber versichert, *dass es vielmehr vorzuziehen ist, den porösen geglühten Rückstand in haselnussgrossen Stücken einzutragen, und das Pulverisiren zu vermeiden.*

Um die zweite Bedingung zu erfüllen, muss man eine vorläufige Analyse einer kleinen Menge des verkohlten Weinsteins machen. Wenn die Zusammensetzung der Theorie nicht ententspricht, so muss man, wie wir es gethan haben, eine passende Zusammensetzung durch Mischung verschiedener Sorten von Weinstein herbeiführen.

Gewinnung des Metalls. — Nachdem die verkohlte Masse in haselnussgrosse Stücke zertheilt ist, wird die mit der Röhre versehene Retorte gefüllt. Die Menge der dazu nöthigen Sub-

stanz variirt, je nach dem Umfange des Gefässes von 800 bis 900 Grm.

Die Retorte wird in den Ofen über den Rost auf zwei passende, zugeschnittene, feuerfeste Ziegelsteine gelegt, so, dass sie die Wirkung des Feuers auf den Apparat so wenig als möglich vermindern. Der Hals der Retorte oder die Verbindungsröhre darf nur 1 bis 2 Millimeter aus dem Ofen herausragen. Es ist wichtig, dass die Retorte gut auf den Ziegelsteinen liege, wesshalb man sie mit etwas Kitt an dem hinteren Theile der Wand befestigt, damit sie während der Operation nicht ganz und gar in das Innere des Ofens zurückgedrängt werde.

Nachdem das Ganze so vorgerichtet ist, erhitzt man den Ofen allmählich und sorgt dafür, dass das Feuer gleichmässig auf alle Theile der Retorte einwirke. Man erreicht diesen Zweck, wenn man den Ofen mit abwechselnden Lagen von angebrannter Holzkohle, kalter Holzkohle und Coaks füllt.

Sobald die Retorte dunkelroth glühend ist, entfernt man die Kohlen um die obere Seite der Retorte zu entblössen und Borax darauf zu schütten. Wann der Borax geschmolzen ist, schüttet man neues Brennmaterial auf, und sobald das Feuer im Zuge ist, unterhält man es nur mit Coaks auf die Weise, dass die Retorte niemals davon entblösst oder von kalter Kohle berührt wird.

Da die Retorten gewöhnlich etwas Quecksilber enthalten, so entweicht dieses, sobald die Operation beginnt. Den Quecksilberdämpfen folgen Gase, welche mit blauer Flamme brennen, die immer glänzender wird und zuletzt von reichlichem weissen Rauche begleitet ist, der von dem Kali herrührt. Wenn man gegen diesen Moment einen Eisenstab in das Innere der Verbindungsröhre einführt, so bemerkt man darin einen grünen Dampf; der Stab bedeckt sich schnell mit Kalium, welches, wenn es in's Wasser geworfen wird, mit allen Eigenschaften des reinen Kalium verbrennt.

Diese Erscheinungen treten erst dann ein, wenn die Retorte weissglühend ist, was gewöhnlich nach $1^1/_2$ bis 2stündigem Feuer geschieht. *) Man fügt alsdann die Vorlage an, befestigt sie mit

*) Wir haben es stets für gut befunden, den Zug im Anfang der Operation zu sparen, um dem Ofen Zeit zu lassen, sich auf allen Theilen zu erwärmen.

Schrauben auf einer eisernen Unterlage, welche selbst dauerhaft an dem Mauerwerk des Ofens fest gemacht ist, und kühlt sie mit befeuchteten Tüchern ab. Es erscheint sofort eine Flamme an dem freien und offenen Ende der Vorlage, aber diese Flamme enthält nicht mehr viel weissen Dampf von regenerirtem Kali; sie wird grösstentheils durch das Kohlenoxydgas erzeugt.

Wenn die Flamme aufhört, oder sich allmählich vermindert, so kann man daraus schliessen, dass das Feuer zu schwach geworden ist oder auch, dass sich die Vorlage verstopft. In diesem Falle dringt man mit dem Stabe durch den Condensator bis in das Innere der Röhre.

Das Einführen des Stabes kann niemals eine ernste Schwierigkeit darbieten; man kann ihn übrigens von Anfang der Operation an in die Vorlage bringen und ihn darin lassen, indem man ihn nur von Zeit zu Zeit in den Hals der Retorte einführt, ohne ihn ganz aus der Vorlage herauszunehmen.

Wenn alle vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet werden, geht die Operation regelmässig von Statten. Nach einer halben Stunde häuft sich alles Kalium in der Vorlage an; gewöhnlich genügt eine einzige Vorlage, um das erzeugte Metall aufzunehmen.

Wenn es gegen das Ende der Operation oder auch im Laufe dieser vorkäme, dass der Stab nicht mehr durchdringen könnte, so ist es am besten, die Vorlage wegzunehmen und sie durch eine andere zu ersetzen. Indessen muss man bemerken, dass, selbst wenn man einige Zeit vergebliche Anstrengungen gemacht hätte, weder Gefahr durch Explosion noch ein anderer bedenklicher Unfall stattfinden kann, denn da die Verstopfung sich da bildet, wo sich das Metall absetzt, so kann sie nicht in der Röhre der Retorte, sondern in der Vorlage eintreten, und die Gase entweichen an dem Orte, wo die Vorlage an die Retorte angefügt ist.

Die Verstopfung wird niemals in der Röhre der Retorte stattfinden können, da sie sich eben so wie die Retorte im Innern des Ofens befindet und bis zu der nämlichen Temperatur erhitzt ist; der Versuch hat uns gezeigt, dass die Verstopfung in der Vorlage niemals gross ist, weil das condensirte Kalium nur wenig Einfluss von dem Kohlenoxydgas zu erleiden hat. Die

flachen, engen Vorlagen scheinen uns allein geeignet, das Metall der Einwirkung des Kohlenoxydes zu entziehen.

Da sich bei dieser Operation noch Dämpfe aus der Vorlage entwickeln, so ist es nöthig, sofern man sie nicht in den Schornstein führt, an einem sehr luftigen Orte zu arbeiten.

Die weggenommene und mit Metall gefüllte Vorlage muss sofort in ein metallisches Behältniss gebracht werden, welches aussen abgekühlt wird und in welchem Steinöl enthalten ist. Es kommt bisweilen vor, dass dieses Oel Feuer fängt; bedeckt man aber die Büchse mit seinem Deckel, so verlöscht die Flamme sofort.

Nachdem die Vorlage im Behälter hinreichend erkaltet ist, nimmt man sie heraus, öffnet sie, löst das Kalium mittelst eines Meissels los, und bringt es in mit Steinöl gefüllte Flaschen.

Wenn das Kalium untergebracht ist, nimmt man die Retorte aus dem Feuer und lässt die Kohlen in das Aschenloch fallen, indem man mittelst einer Zange die Stäbe des Rostes entfernt.

Bei dem von uns anempfohlenen Verfahren findet niemals ein Unfall statt, wenn man die mit der Verbindungsröhre versehene Retorte an der Luft erkalten lässt. Wir haben niemals Explosionen beobachtet, wie sie nach dem Brunner'schen Verfahren stattfinden, und welche Pleischl erwähnt, ausser wenn wir das Kalium in der Röhre der Retorte condensirten.

Ausbeute. Wir sagten, dass ohngefähr 800 bis 900 Grm. verkohlten Weinsteins in eine Retorte gehen. Die Menge des daraus erhaltenen Kalium hat sich auf 200 und 250 Grm. belaufen; niemals war sie geringer als 150 Grm. Man kann annehmen, dass 900 Grm. geglühten Weinsteins im Mittel 650 Grm. kohlensaures Kali oder 367 Grm. Kalium enthalten. Es findet demnach noch ein Verlust von über 100 Grm. Metall statt. Dieser Verlust rührt von der Entweichung eines Theils des Metalls in Gasform her.

Die Ausbeute, welche wir erlangt haben, ist nicht grösser als die, welche Pleischl erhalten hat, aber es ist zwischen beiden der bedeutende Unterschied, dass die unsere constant ist.

§. 3. *Reinigung des Kalium.*

Das Kalium besitzt unmittelbar nach seiner Gewinnung Metallglanz; es ist hämmerbar und lässt sich leicht mit dem Messer

schneiden, man findet aber darin Theilchen einer schwarzen und harten Substanz. Auf Wasser geworfen, verbrennt es wie reines Kalium, aber es bildet sich ein Kügelchen von Oxyd, welches beim Auflösen in Wasser dasselbe roth und gelb färbt. Wenn es in einer Glasröhre erhitzt wird, verliert es seinen Glanz, schwärzt sich, ist nach dem Erkalten hart und hat nichts mehr von seinem ursprünglichen Ansehen. Bis zu einer hohen Temperatur erhitzt, giebt es Kalium und hinterlässt einen Rückstand von schwarzer Kohle; einige Zeit der Luft ausgesetzt, schwärzt es sich und wird *detonirend*, durch längeres Aussetzen verwandelt es sich in zerfliessliche Kalisalze. *In Steinöl aufbewahrt, wird es ebenfalls schwarz, hart und detonirend.* Diese Metamorphose erfordert stets in diesem Falle eine ziemlich beträchtliche Zeit. *Da die Explosion durch das leiseste Reiben hervorgerufen werden kann und, bei einer grösseren Masse ausserordentlich stark ist, so kann sie natürlich grosse Gefahren herbeiführen.*

Um der Bildung dieses detonirenden Stoffes zuvorzukommen, genügt es, das unreine Kalium von den darin enthaltenen fremden Substanzen zu befreien. Es ist gut, diese Reinigung so bald als möglich vorzunehmen; sie würde nicht ohne Gefahr 2 bis 3 Monate verschoben werden können. In allen Fällen muss man das unreine Metall bei Abschluss der Luft in einem ganz mit Steinöl gefüllten und mit gutem Glasstöpsel versehenen Gefässe aufbewahren.

Bekanntlich kann die Reinigung des Kalium einfach durch Pressen durch Leinwand unter Steinöl ausgeführt werden. Diese Reinigung ist aber unvollständig und man muss das Metall der Destillation unterwerfen, um es gänzlich rein zu erhalten.

Um Verluste zu vermeiden, geschieht die Destillation am besten aus den nämlichen eisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versandt wird. Da indessen diese Gefässe noch etwas Quecksilber enthalten, und ihre innere Oberfläche oft sehr oxydirt ist, so muss man sie vor dem Gebrauch bis zum Glühen erhitzen und einen Strom ganz trocknes Wasserstoffgas hineinleiten; dieser Strom treibt die Quecksilberdämpfe heraus und desoxydirt das Eisen.

In die so vorbereitete Retorte kann man 500 bis 600 Grm. unreines Kalium hineinbringen. Man fügt daran eine Röhre oder

einen Flintenlauf von ohngefähr 27 Centimeter Länge, welcher etwas gegen die Achse der Flasche oder Retorte geneigt ist. Diese legt man horizontal in den Ofen, so, dass die Röhre ohngefähr 10 Centimeter darüber hinausragt und Röhre und Retorte in entgegengesetzter Richtung abwärts geneigt sind (Fig. 3).

Man giebt dann Feuer; das Steinöl, welches dem Kalium noch anhing, verflüchtigt sich und kann in einer Glasvorlage an dem freien Ende der Röhre aufgefangen werden. Sobald das Steinöl aufhört zu destilliren, wird die Glasvorlage durch die ersetzt, welche das Kalium aufnehmen soll. Die Form der letztern ist fast gleichgültig und es kann die gewönliche Brunner'sche Vorlage angewandt werden. Indessen fanden wir es für einfacher, das Metall in einer rechtwinklichen kupfernen Büchse von 27 Centimeter Höhe, 10 Centimeter Breite und 18 Centim. Länge aufzufangen. Diese mit einem gewöhnlichen Deckel versehene Büchse ist an ihren schmalsten verticalen Seiten durchbohrt; ihre beiden Oeffnungen liegen einander so gegenüber, dass ihre Mittelpunkte sich auf einer geneigten Linie befinden, deren Achse der Neigung der Röhre oder des Flintenlaufes entspricht. Das freie Ende dieser Röhre geht durch einen etwas konischen, cylindrischen Ansatz, welcher in der obersten Oeffnung der Vorlage befestigt ist. Durch die unterste Oeffnung bewegt sich in einer Stopfbüchse ein eiserner Stab, um nach Belieben aus der Röhre die Verstopfung zu entfernen. Bevor dieser Apparat angesetzt wird, giesst man ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter Steinöl hinein, um ihn fast bis zu einem Drittel anzufüllen (a Fig. 3).

Nachdem die Vorlage befestigt ist, wird die Retorte mit vieler Vorsicht bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, indem man zu viel Brennmaterial vermeidet. Vom Beginn der Operation an befindet sich der Theil der Verbindungsröhre, welcher den Ofen berührt, einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt, während der Theil, welcher in die Vorlage hineinreicht, fast kalt ist. Dieser Umstand könnte das Festwerden der ersten Portionen des überdestillirenden Kalium und folglich eine Verstopfung der Röhre herbeiführen. Um dieser Unannehmlichkeit zuvorzukommen, wird der äussere Theil der Röhre und selbst der unmittelbar mit der Röhre in Berührung kommende Theil der Vorlage mit einer Weingeistlampe stark erhitzt. Bei dieser Vorsicht schmilzt das Kalium, welches sich bei der Dunkelrothglühhitze der Retorte

verflüchtigt, in der Verbindungsröhre, und fliesst ungehindert in das Steinöl der Vorlage. Wenn diese Destillation im Gange ist, glüht die Röhre ausserhalb des Ofens in einer Länge von 5 bis 10 Centimeter; alsdann entfernt man die Lampe und sucht sogar die Vorlage mittelst eines feuchten Tuches abzukühlen. Diese Temperaturerhöhung, welche von dem Flüssigwerden des Kalium herrührt, dessen latente Wärme beim Verdampfen sehr beträchtlich ist, bietet ein vortreffliches Mittel, den Gang der Destillation zu verfolgen. Denn, glüht die Röhre bis zum Eintritt in die Vorlage, so ist diess ein Zeichen, dass die Operation zu rasch geht; man muss alsdann die Röhre abkühlen und die Retorte etwas entblössen; wenn hingegen die Temperatur der Röhre an ihrem ganzen äusseren Theil herabsinkt, so ist diess ein Zeichen, dass sich das Kalium beim Eintritt in die Vorlage erstarrt, oder dass das Feuer nicht lebhaft genug ist. Man beseitigt diese Uebelstände entweder dadurch, dass man mit dem beweglichen Stabe den Weg bricht, oder dass man dem Ofen mehr Feuer giebt, indessen muss diess mit vieler Vorsicht geschehen.

Die Operation ist beendigt, wenn die Röhre zu glühen aufhört, insofern der Durchgang vollkommen frei und die Retorte zum intensiven Glühen gebracht ist. Man findet alsdann das Kalium in der Vorlage in Gestalt runder, vollkommen glänzender Stücke. Die Menge beläuft sich auf ohngefähr zwei Drittel der angewandten Masse. Es bleibt in der Retorte eine sehr schwammige Kohle zurück, welche etwas Kali enthält. Wenn das überdestillirende Kalium sehr unrein ist, oder wenn die Arbeit zu Ende geht, entwickeln sich brennbare Gase, welchen entweder durch die Stopfbüchse oder durch eine im Deckel des Recipienten angebrachte Oeffnung ein Ausweg verschafft werden muss.

Nach der Operation enthält die Verbindungsröhre stets etwas Kalium, welches nicht in die Vorlage floss und oft unrein ist. ***Durch die Berührung der Luft kann dieses Product stark detonirend werden; um die dadurch entstehenden Gefahren zu vermeiden, muss man es sofort nach der Operation zerstören.*** Es genügt hierzu, die Röhre nach dem Erkalten von der Retorte loszumachen und sie ganz in Wasser zu tauchen.

Das so bereitete Kalium ist hinreichend rein, um bei den meisten chemischen Operationen gebraucht zu werden; um es aber von den letzten Antheilen von Kohle, die es noch enthält,

zu befreien, muss man es einer zweiten, eben solchen Destillation unterwerfen.

Wir haben Stücke von 400 Grm. gehabt, welche wir zwei Mal destillirt hatten. Um Stücke von 50 bis 60 Grm. zu erhalten, schmolzen wir es unter Steinöl und liessen es unter diesem Oele durch einen ausgezogenen Trichter gehen*).

XLI.

Ueber ein neues Reagens auf Ammoniak und Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben.

Von

Dr. ***F. L. Sonnenschein*** in Berlin.

Bei einer früheren Gelegenheit**) ist dargethan worden, dass zur Bildung des unter Umständen in einer Molybdänsäure haltenden Flüssigkeit entstehenden gelben Niederschlages *drei* Factoren in *bestimmter* Menge nothwendig sind, nämlich neben der *Molybdänsäure, Ammoniak* und *Phosphorsäure*.

Diese Betrachtung, auf welcher die Anwendung des molybdänsauren Ammoniaks ausser zum *Erkennen* noch unter Berücksichtigung der angegebenen Verhältnisse zum *quantitativen Abscheiden* der Phosphorsäure beruht, führt zu dem allgemeinen Schluss, dass eine Auflösung, welche zwei der angegebenen Factoren enthält, ein Reagens auf den dritten Factor abgiebt; d. h., dass, wie das molybdänsaure Ammoniak ein Reagens auf Phosphorsäure ist, Phosphorsäure und Ammoniak ein Reagens auf Molybdänsäure, und Molybdänsäure mit Phosphorsäure ein Reagens auf Ammoniak sein muss. Die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse aber, welche ergeben, dass zur Hervorbringung des Niederschlags die Menge der Molybdänsäure

*) Wir haben nach demselben Verfahren Natrium mit gleichfalls günstigen Resultaten erhalten.

**) *Dissert. de molybdaeni acido. etc.* Im Auszuge d. J. LIII, p. 342.

dreissig Mal so gross als die der Phosphorsäure und fünfzehn Mal so gross, als die des Ammoniumoxyds sein muss, zeigt, dass Phosphorsäure und Ammoniak ein schlechtes Reagens auf Molybdänsäure, hingegen Molybdänsäure mit Phosphorsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak abgeben müsse, da der Niederschlag nur 6,747 p. C. Ammoniumoxyd enthält. Diesen Schluss durch Thatsachen zu bestätigen, ist Zweck der vorliegenden Mittheilung.

Wie in dem erwähnten Aufsatze angeführt wurde, entsteht in einer durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Auflösung von molybdänsaurem Natron auf Zusatz der entsprechenden Menge Phosphorsäure ($\ddot{M}o : \ddot{\dot{P}} = 30 : 1$) kein Niederschlag, sondern nur eine gelbe Färbung, und es ist die Bildung desselben von der Gegenwart eines Ammoniaksalzes abhängig. Es kann also durch eine solche Auflösung Ammoniak entdeckt werden.

Bei der Darstellung dieser Lösung muss jedoch berücksichtigt werden, dass, namentlich wenn Salpetersäure zum Ansäuren angewandt wird, sich leicht ein saures Salz abscheidet, welches von einem Ungeübten mit dem in Rede stehenden Niederschlag verwechselt werden könnte, obgleich er sich durch eine hellere Färbung von demselben unterscheidet. Es ist desshalb zweckmässiger, die molybdänsaure Natronlösung mit Chlorwasserstoffsäure anzusäuren, zu erwärmen, eine entstehende Trübung durch erneuten Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwinden zu machen, und dann die entsprechende Menge Phosphorsäure zuzusetzen. Die hierdurch entstehende goldgelb gefärbte Flüssigkeit kann nun als Reagens auf Ammoniak benutzt werden. Da es aber schwierig ist, die richtigen Verhältnisse zu treffen, so ist es einfacher, folgendes Verfahren bei der Darstellung der Lösung einzuschlagen. Man befreit den mehrerwähnten, durch Phosphorsäure in molybdänsaurem Ammoniak hervorgebrachten gelben Niederschlag durch Glühen vom Ammoniak, oxydirt den dunkelgefärbten Rückstand durch Erwärmen mit Salpetersäure, verjagt dieselbe durch Erhitzen, und löst nun den Rückstand in der erforderlichen Menge kohlensauren Natrons auf. Ist die Lösung blau oder grün gefärbt, so muss das Erwärmen mit Salpetersäure und das nachherige Glühen wiederholt werden.

Die erhaltene Salzmasse wird in Wasser gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und erwärmt, ein hierbei entstehender Niederschlag wird durch vermehrten Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst, wodurch man endlich die oben erwähnte Lösung in den richtigsten Verhältnissen erhält. Bei Anwendung derselben als Reagens muss beachtet werden, dass der gelbe Niederschlag im Allgemeinen die Eigenschaften einer unlöslichen Säure besitzt, welche nur mit den Alkalien und der Magnesia lösliche Verbindungen bei alkalischer Reaction eingeht, und nur durch einen Ueberschuss nicht flüchtiger organischer Säuren gelöst wird, also Einflüsse dieser Art bei Erzeugung desselben vermieden werden müssen.

Die Empfindlichkeit des Reagens wurde durch eine titrirte Lösung von Chlorammonium geprüft. Es ergab sich bei einer 10,000fachen Verdünnung noch eine deutliche Reaction, ja sogar zeigte sich eine solche noch bei 20,000facher Verdünnung, aber erst nach längerem Stehenlassen. Diese grosse Empfindlichkeit, welche die des Platinchlorids und der Weinsteinsäure als Reagens auf Ammoniak bei weitem übertrifft, ist nicht der einzige Vortheil, den das neue Verfahren bietet; es vermehrt der Umstand noch seine Brauchbarkeit, dass freie Säuren so wie andere Salze*) von keinem Einfluss dabei sind. Aus demselben Grunde ist es dem salpetersauren Quecksilberoxydul vorzuziehen, welches bekanntlich nur bei Gegenwart von freiem Ammoniak Anwendung findet.

Da es mir von Interesse schien, so habe ich verschiedene Substanzen nach dem neuen Verfahren auf Ammoniak untersucht, und theile einige Resultate dieser Versuche hier mit. Frischer Harn giebt mit der Auflösung einen flockigen, grünlichen Niederschlag, indess die überstehende Flüssigkeit durch reducirte Molybdänsäure bläulich gefärbt ist, ohne den Ammoniak-Niederschlag zu erzeugen. Dieser entsteht erst nach längerer Zeit, aber dann sehr deutlich.

Harn, frisch mit Alkohol gemengt, giebt einen viel geringeren flockigen Niederschlag, die Flüssigkeit ist grünlich blau,

*) Nur Kalisalze bilden einen ähnlichen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn ihre Lösung ziemlich concentrirt ist.

auch nach sehr langem Stehen bildet sich kein Ammoniak-Niederschlag.

Nach dem Genuss von Spargel giebt auch der frische Harn *sofort* eine Reaction auf Ammoniak. Es folgt hieraus, dass der Harn nicht immer Ammoniaksalze enthält, dass dieselben gewöhnlich erst mit der Zeit entstehen und dass die Bildung derselben durch Alkohol verhindert wird.

Harnstoff verhält sich gegen die Lösung indifferent.

In Cyanwasserstoffsäure lässt sich die fortschreitende Ammoniakbildung dadurch genau nachweisen.

In dem Safte der Runkelrübe wurde die Präexistenz der Ammoniaksalze ebenfalls auf die unzweideutigste Weise dargethan.

Der flockige Niederschlag, den das Reagens in Auflösungen organischer Körper hervorbringt, ist in vielen Fällen unbequem; man kann sie alsdann durch Fällungsmittel, welche auf Ammoniak keinen Einfluss haben, vorher entfernen. Wo keine Phosphorsäure zugegen ist, wendet man hierzu zweckmässig eine durch Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Auflösung von molybdänsaurem Natron an.

Um die Atmosphäre auf Ammoniak zu untersuchen, wurden mehrere zweihalsige Flaschen zu $^1/_4$ mit Phosphormolybdänsäure*) gefüllt und vermittelst eines Aspirators die Luft auf die Weise hindurchgezogen, dass sie durch die Flüssigkeit streichen musste. Es zeigte sich bald eine Reaction auf Ammoniak; da aber die Oertlichkeit, wo der Versuch angestellt wurde, eine abnorme Ammoniakbildung bedingte, so lassen sich aus diesem Versuche keine allgemeinen Schlüsse ziehen; ich werde denselben unter andern Umständen wiederholen und das Resultat mittheilen. Soll nun die so sehr nahe liegende Frage: ob das erwähnte Verfahren nicht auch zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks angewendet werden könne? beantwortet werden, so ist vorab festzustellen, ob die Zusammensetzung des Niederschlags constant sei und ob er sich von andern Verbindungen genau abscheiden lasse.

Nachdem ersteres bekanntlich durch vielfache Versuche ausser allen Zweifel gestellt worden, bleibt nur noch letzteres zu unter-

*) So könnte man das Reagens nennen.

suchen. Zu diesem Ende wurden bekannte Mengen von Ammoniaksalzen mit den verschiedensten Salzen, Kalisalze ausgenommen, gelöst und durch Phosphormolybdänsäure gefällt. Nach achtstündigem Stehenlassen wurde der Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und da reines Wasser milchicht durchläuft, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Das Ammoniaksalz wurde nun aus der Menge desselben nach der Annahme berechnet, dass er 6,747 p. C. Ammoniumoxyd enthalte. Obgleich die Versuche ziemlich genaue Resultate lieferten, so bedürfen dieselben einer viel häufigeren Wiederholung, als es mir bis jetzt möglich war, um mit Sicherheit über die Anwendbarkeit der neuen Methode in der quantitativen Analyse urtheilen zu können.

XLII.

Ueber eine neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Vor längerer Zeit stellte ich die Verbindung $S\dot{C}l_3 + 5\ddot{S}$ durch Behandlung von Chlorschwefel mit wasserfreier Schwefelsäure dar, und kurze Zeit darauf glückte es Regnault, das Schwefelchlorid $S\dot{C}l_3$ in einem andern Verhältnisse, mit 2 Atomen Schwefelsäure, zu verbinden. Regnault sah die von ihm erhaltene Verbindung, wie mit ihm die meisten Chemiker, als eine Schwefelsäure an, in welcher ein Drittel des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist, eine Vorstellungsart, welche auch auf die Verbindungen der Chromsäure und anderer metallischer Säuren mit den ihnen entsprechend zusammengesetzten Chloriden, die in der Zusammensetzung dem schwefelsauren Schwefelchlorid analog sind, ausgedehnt worden war.

Ich hatte schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass das höchste Schwefelchlorid, $S\dot{C}l_3$, sich auch in mehr als in zwei Verhältnissen mit Schwefelsäure verbinde, und dass diese

Verbindungen in den krystallisirten Producten enthalten sind, welche bei der Destillation der Auflösung eines Uebermaasses von wasserfreier Schwefelsäure in Chlorschwefel erhalten werden, dass es aber sehr schwer sei, dieselben von überschüssiger Schwefelsäure und von dem schwefelsauren Schwefelchlorid $S\dot{C}l_3 + 5\ddot{S}$ zu trennen.

Als ich einst Chlorschwefel mit Chlorgas möglichst übersättigt hatte, liess ich denselben einen grossen Ueberschuss von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so dass endlich aus der Auflösung ein Theil der Säure krystallinisch sich abschied. Die Flasche wurde darauf sogleich luftdicht verschlossen. Nach einiger Zeit hatte sich auch der flüssige Theil vollständig in glänzende Krystalle von weisser Farbe und von Seidenglanz verwandelt, welche sich selbst während der heissen Sommermonate mehrere Jahre hindurch unverändert erhielten.

Die Flasche war 17 Jahre hindurch aufbewahrt worden. Durch die Länge der Zeit hatte sich am Boden derselben eine geringe Menge von einer flüssigen Mutterlauge gebildet, aber von dem gläsernen Stöpsel, durch den die Flasche verschlossen war, bis fast auf den Boden derselben, war dieselbe mit strahlförmigen Krystallen angefüllt, welche im äussern Ansehen Aehnlichkeit mit den Krystallisationen einiger Arten von Zeolith, namentlich mit der des Mesotyps hatten. Beim Oeffnen der Flasche rauchte die Verbindung so stark wie wasserfreie Schwefelsäure, und explodirte wie diese auf Wasser geworfen; die Auflösung enthielt Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure. Die Analyse ergab, dass sie aus 31 Atomen Schwefel, 5 (Doppel-) Atomen Chlor und 90 Atomen Sauerstoff besteht, und dass also ihre Zusammensetzung durch die Formel $S\dot{C}l_3 + 30\ddot{S}$ ausgedrückt werden kann.

Wir kennen also bis jetzt folgende 3 Verbindungen des höchsten Schwefelchlorids mit der Schwefelsäure:

1) $S\dot{C}l_3 + 2\ddot{S}$
2) $S\dot{C}l_3 + 5\ddot{S}$
3) $S\dot{C}l_3 + 30\ddot{S}$.

XLIII.

Ueber die Thorerde und die Donarerde.

1. Aus einem Schreiben des Herrn Damour an H. Rose; d. d. 26. März.

Dasselbe Mineral, welches unter dem Namen Orangit Bergemann analysirte, hat auch Damour, aus derselben Quelle bezogen, einer neuen Untersuchung unterworfen und statt der Donarerde nur Thorerde gefunden, die mit den Oxyden des Bleis, Mangans, Eisens, Urans und Calciums verunreinigt war. Die so verunreinigte Thorerde nun hat wahrscheinlich Herr Bergemann für die neue Erde gehalten.

(Pogg. Ann. LXXXV, 555.)

2. Aus einem Schreiben des Herrn Berlin an H. Rose; d. d. 4. April.

Schon vor Bergemann hatte Berlin eine Analyse des sogenannten Orangits von Biörno bei Brevig gemacht, und das darin enthaltene Oxyd als Thorerde erkannt, vermengt mit geringen Mengen Uranoxyds, Eisenoxyds, Vanadinsäure, vielleicht auch Molybdänsäure. Nach Bergemann's Bekanntmachung untersuchte Berlin dasselbe Mineral quantitativ und fand in 100 Theilen:

		Sauerstoff.	Bergemann fand:	
Kieselsäure	17,78	9,23	$\ddot{S}i$	18,5
Thorerde	73,29	8,68	Neues Oxyd	74.33
Kalkerde	0,92		Wasser	7,17
Oxyde d. Natrons, Eisens, Zinns u. Vanadins	0,96			
Glühverlust	7,12	6,23		

entsprechend der Formel $\dot{T}h_3\,\ddot{S}i + 2\dot{H}$, d. h. Thorit weniger 1 Atom Wasser, oder wenn man berücksichtigt, dass bei der Berechnung der Formel für den Thorit die Vertheilung des Wassers auf die andern beigemengten Silicate sehr willkührlich war, so kann man auch für die im Thorit enthaltene kieselsaure

Thorerde dieselbe Formel annehmen, und dann ist der Orangit ein reiner Thorit. Zur grösseren Vergewisserung über die Identität des Donaroxyds mit der Thorerde hat Berlin aus dem gereinigten aus dem Orangit erhaltenen weissen Oxyd das schwefelsaure und oxalsaure Salz dargestellt, welche in ihren Eigenschaften und ihrer quantitativen Zusammensetzung durchaus mit der schwefelsauren und oxalsauren Thorerde übereinstimmten.

Beiläufig hat Berlin die Beobachtung gemacht, dass die durch Glühen des oxalsauren Salzes erhaltene Thorerde nicht in Säuren unlöslich ist, wie die durch Glühen des Hydrats dargestellte Thorerde, sondern dass sich erstere allmählich in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst und mit ihren characteristischen Eigenschaften wieder fällbar ist.

(Pogg. Ann. LXXXV, 556.)

3) Aus einem Schreiben des Herrn Bergemann an Herrn Poggendorff, d. d. 10. April.

Durch die Aehnlichkeit des Donaroxyds mit der Zirkonerde und Thorerde veranlasst, hat Bergemann aus dem Thorit Thorerde dargestellt, und die Eigenschaften dieser Erde von den gewöhnlich angenommenen abweichend, aber mit denen des Donaroxyds so übereinstimmend gefunden, dass er eine Identität der beiden Oxyde nicht für unwahrscheinlich hält. Die Thorerde lässt sich durch Kali nicht rein fällen, sondern bildet mit ihm eine Verbindung, die nach dem Trocknen gelblich ist. Die durch Ammoniak gefällte und geglühte reine Thorerde ist, wie das Donaroxyd, roth und verhält sich gegen Reagentien genau wie Donaroxyd; sie lässt sich auch durch Kalium reduciren, was die gelbliche Thorerde nicht thut. Das feine Pulver zeigt bei der Berührung mit der Weingeistflamme ein Verglimmen. Ein Unterschied findet zwischen dem Orangit und Thorit, so wie zwischen der Thorerde und der Donarerde nur noch im spec. Gew. statt und der Verf. hofft durch neue Untersuchungen Aufschluss über diesen Punkt geben zu können. Eben so glaubt er zufolge neuerer Versuche die Zusammensetzung der Thorerde mit $\ddot{R}$ bezeichnen zu müssen, wenn man aber $\dot{R}$ annehme, so sei die Zusammensetzung des Orangits $\dot{T}h_3\,\ddot{S}i+2\dot{H}$.

(Pogg. Ann. LXXXV, 558.)

XLIV.

Atomgewicht der Talkerde.

Von

Bahr.

(Im Auszuge aus *Oefvers. af Akad. Förh.* 1851, p. 303.)

Herr L. Svanberg trug folgende Mittheilung des Herrn Bahr vor:

Bei einer zufälligen Zertrümmerung einer grossen Stufe sibirischen Meteoreisens fiel aus demselben eine beträchtliche Menge Olivin heraus, von welcher ich 15 Grm. der Analyse unterwarf. Für die dabei erhaltene Talkerde bestimmte ich das Atomgewicht aus einer gewissen Art von Neugierde, mit einem so ungewöhnlichen Material, wie meteorische Talkerde ist, den Versuch anzustellen.

Nachdem die zuerst erhaltene Lösung des Minerals mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann wieder oxydirt war, wurde das Eisen durch Ammoniak und das Filtrat mit oxalsaurem Alkali und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt. Die filtrirte Lösung wurde mit reinem kohlensauren Natron zur Trockne gedampft und die kohlensaure Magnesia sorgfältig gewaschen und geglüht. Die Magnesia, so erhalten, löste ich in Essigsäure, versetzte diese Lösung mit sublimirter Oxalsäure, dampfte fast zur Trockne und wusch das ausgeschiedene oxalsaure Salz bis zu beträchtlicher Verminderung seines Volumens, worauf es geglüht wurde. Die so bereitete Magnesia enthielt weder Phosphorsäure, noch Mangan, noch Zink, und Rückstand von Alkali konnte wegen der Bereitungsart nicht geargwöhnt werden.

Das Atomgewicht der Talkerde wurde nun so bestimmt, dass ich eine gewogene Menge der reinen Magnesia in verdünnter reiner Schwefelsäure löste, wobei kein Aufbrausen bemerkbar war, die Lösung zur Trockne dampfte und den Rückstand gelinde glühte, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Drei Versuche ergaben:

1.	1,6938	Talkerde	lieferten	$\dot{Mg}\ddot{S}$	= 5,0157
2.	2,0459	„	„	„	= 6,0648
3.	1,0784	„	„	„	= 3,1925

Legt man bei der Atomgewichtsberechnung das Atomgew. des Schwefels = 200,75 zu Grunde, so wird das Atomgewicht der Talkerde

1. = 255,32
2. = 254,92 } Mittelzahl = 255,223.
3. = 255,43

Rechnet man das Atomgewicht des Schwefels = 200, so wird das der Talkerde

1. = 254,944
2. = 254,534 } Mittelzahl = 254,842,
3. = 255,049

also sehr nahe übereinstimmend mit der von Svanberg und Nordenfeldt erhaltenen Zahl 254,504.

Es ist bemerkenswerth, dass die schwedischen Chemiker das Atomgewicht der Magnesia übereinstimmend höher gefunden haben, als Scheerer und Marchand, welche letzteren das natürliche kohlensaure Salz ihrer Untersuchung zu Grunde legten. Dass auf einer von beiden Seiten ein Fehler in der Methode liegen muss, scheint wahrscheinlich, obwohl man beiderseits so zuverlässige Atomgewichte, wie der Kohle und des Schwefels, zu Grunde legte. Der Einwurf über einen Rückstand von Alkali scheint durch die Bereitungsweise der oxalsauren Magnesia ziemlich beseitigt. Wie weit bei vorsichtigem Abrauchen des geringen Ueberschusses von Schwefelsäure etwas Salz verloren gehen könnte, musste der directe Versuch entscheiden. Gegen die von jenen beiden ausgezeichneten Chemikern mit dem Magnesit angestellten Versuche kann man wenigstens einwenden, dass bei einem so genauen für die Atomgewichtsermittelung bestimmten Versuch die Aufsammlung der Kohlensäure in Barytwasser keine sehr passende Manipulation ist.

XLV.

Notizen.

1) Notiz über den Platinmohr und die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi.

Von Dr. W. Knop.

Dass mancher Platinmohr einen organischen Körper enthält, geht schon zur Genüge aus den bis jetzt über ihn bekannten Thatsachen hervor. Gmelin hat p. 722 seines Lehrbuchs die Frage gestellt: Sollte das Zischen, das mancher Platinmohr beim Erhitzen zeigt, mit von einer Kohlenstoffverbindung etc. abzuleiten sein? Nach Gerhardt's Entdeckung einer Quecksilberäthylverbindung schien es wahrscheinlich, dass es auch eine Platinäthylverbindung gebe. Der folgende Versuch sollte diess entscheiden: Es wurden auf die Lösung von trocknem Platinchlorid in Alkohol anhaltend Stücke von Kalium oder Natrium geworfen. Man erhielt einen äusserst feinen, sich schwer absetzenden Platinmohr, der, wie der nach Descotils, wie Schiesspulver abblitzt, wenn er mässig erhitzt wird, und, in eine Flamme geworfen, stark funkelt. Er zersetzt sich langsam beim Trocknen und ist, abgesehen von seiner explosiven Natur, schon aus diesem Grunde nicht analysirbar. Aber er entwickelt im Verlaufe von 8 — 10 Tagen, besonders wenn man ihn mit Wasser befeuchtet ins Sonnenlicht legt, deutlichen Geruch nach Essigsäure und ist ohne Zweifel eine Aethylplatinverbindung.

Da Werther und Brückner bei Wiederholung der Versuche von Sobrero und Selmi die von diesen Chemikern angeblich erhaltene Verbindung von Quecksilber mit einem Körper der Aethylreihe nicht wieder erhielten, so behandelte man in derselben Weise, wie oben angegeben, die Lösung von Quecksilberchlorid in absolutem Alkohol. Das Product war ein Quecksilberoxychlorid, das Chlorkalium enthielt.

---

2) Ueber das goldhaltige Glas.

D. C. Splittgerber unterstützt seine frühere Ansicht, dass in dem farblosen mit Goldpurpur versetzten Glase das Gold als

eine höhere Oxydationsstufe vorhanden sei, aus welcher es beim Anwärmen des Glases in eine niedere übergehe und sich dann von der Kieselsäure trenne, durch folgenden Versuch: wird das gefärbte Glas geschmolzen, so entfärbt es sich *nur* wieder, wenn das Schmelzen im Sauerstoffgebläse geschieht und zwar wenn Blasen des Gases hineingebracht werden, aber selbst auch dann nur in geringer Quantität. Das beim Umschmelzen farblos gewordene Glas läuft beim Wiedererwärmen roth an, zum Beweiss, dass das Gold sich nicht im metallischen Zustande ausgeschieden hatte. Die Färbung hängt, nachdem sie einmal eingetreten ist, nicht von einem bestimmten niedrigen Temperaturgrade ab, sondern davon, dass jener Temperaturgrad durch Erwärmen von einem niedrigen aus erreicht werde.

Hr. Splittgerber theilt schliesslich einige Versuche zur Darstellung von gold- und platinhaltigem Glas mit, in denen er theils Kali-Kalkglas, theils Natron-Kalkglas unter Zusatz von Goldpurpur oder Goldchlorid, theils Natron-Kalk und Kali-Bleioxydglas unter Zusatz von Platinchlorid erzeugte. Das Resultat der Versuche rücksichtlich des Goldglases ist, dass die in Pogg. Ann. 61 mitgetheilten Mischungsverhältnisse die vortheilhaftesten für die schöne Rubinfarbe sind, demnächst der Satz 100 Th. Sand 62,5 Th. Pottasche, 25 Kreide, 2,5 Goldpurpur, das Natronglas gab ein dunkles, ins Braune übergehende Orange. Wird Gold ohne ein anderes Metalloxyd angewendet, so reducirt es sich sehr leicht zu Metall, daher nimmt man in den Fabriken zu Rubinglas meist Bleioxydglas.

Eine Mischung von 100 Th. Sand, 50 Th. Soda, 10 Kreide und 1,01 Platin, in Königswasser gelöst, schmolz gut und war von dem reducirten Platin gleichmässig mäusegrau gefärbt. Auch der mit starken Oxydationsmitteln versetzte Glassatz von 100 Th. Sand, 100 Mennige, 20 Salpeter, 20 Pottasche und 0,4 Platin gab ein grauliches trübes Glas. (Pogg. Ann. 1852, No. 4.)

---

3) Ueber den Klinochlor aus der Grafschaft Chester (Pa.)

Bei der Untersuchung des Minerals, dessen optische Eigenschaften von Blake (S. d. Journ. LV, 121) beschrieben sind,

ergab die qualitative Analyse von W. J. Craw Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Magnesia, Wasser und Spuren von Kalk, kein Eisenoxydul.

Die quantitative Analyse wurde durch Aufschliessen des Minerals mit kohlensaurem Natron bewerkstelligt. Eisenoxyd, Chromoxyd und Thonerde wurden durch $\dot{Ba}\ddot{C}$ abgeschieden, dann mit Soda und Salpeter geschmolzen und aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak $\ddot{Fe}$ und $\ddot{Al}$, aus dem Filtrat das Chrom als Oxyd gefällt. Die Magnesia bestimmte der Verfasser durch phosphorsaures Natron, das Wasser durch Glühen. Die Zusammensetzung in 100 Th. war:

	1.	2.	Sauerstoffgehalt im Mittel
$\ddot{Si}$	31,344	31,78	16,4
$\ddot{Al}$	17,467		
$\ddot{Fe}$	3,855	22,71	9,8
$\ddot{Cr}$	1,686		
$\dot{Mg}$	33,44	33,64	13,4
$\dot{H}$	12,599	12,599	11,2

Dies entspricht entweder der Formel $\dot{Mg}_3\ddot{Si}_2 + 3\ddot{R}\ddot{Si} + 9\dot{Mg}\dot{H}$ oder $2\dot{Mg}_3\ddot{Si} + 3\ddot{R}\ddot{Si} + 3\dot{Mg}_2\dot{H}_3$, welche Rammelsberg vorzieht. Es unterscheidet sich also der Klinochlor vom gewöhnlichen Chlorit durch seinen Gehalt an Chromoxyd.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 222.)

---

4) Ueber den Childrenit

von Rammelsberg.

(Pogg. Ann. LXXXV, 543.)

Dieses seltene Mineral, welches auf einem Gange der George- und Charlotte-Grube bei Tavistock (Devonshire) mit Spatheisenstein, Quarz und Kupferkies vorkommt, bildet Rhombenoctaeder mit dem Axenverhältniss $a:b:c = 0{,}67113:1:0{,}63912$. Die gelbbraunen, schwarzbraunen oder schwärzlichen Krystalle von lebhaftem Glasglanz sind durchsichtig, sitzen drusenartig auf dem Spatheisenstein, haben ein spec. Gew. = 3,28 — 3,247 und

eine Härte = 5. Sie geben beim Erhitzen ziemlich viel Wasser, färben die Löthrohrflamme blaugrün und reagiren mit Flüssen auf Eisen und Mangan. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral nach langer Digestion auf, die Lösung enthält Phosphorsäure, Thonerde, und die Oxyde des Eisens und Mangans. Ein geringer Kupfergehalt rührte von beigemengtem Kupferkies her.

Die quantitative Analyse wurde folgendermassen angestellt: die salzsaure Lösung des Childrenits, im Wasserbade abgedampft, wurde mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt, der Rückstand in Säure gelöst, oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag wurde durch Schmelzen mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron untersucht. Das Resultat der Analyse für 100 Th. des Minerals war:

			Sauerstoff
Phosphorsäure	28,92		16,20
Thonerde	14,44		6,74
Eisenoxydul	30,68	6,81	
Manganoxydul	9,07	2,03	8,89
Talkerde	0,14	0,14	
Wasser	16,98		15,09

Das ist annähernd ein Sauerstoffverhältniss $\ddot{\dot{P}} : \ddot{\dot{M}} : \dot{F}e : \dot{H} = 15 : 6 : 8 : 15$, und entspricht der Formel

$$(2\,\dot{R}_4\,\ddot{\dot{P}} + \ddot{\dot{A}}l_2\,\ddot{\dot{P}}) + 15\,\dot{H}.$$

Das erste Glied der Formel ist in dem Triphylin enthalten, das zweite Glied mit $^1/_3$ des Wassergehalts bildet den Kalait.

---

5) *Der Meteorstein von Lixna von Eichwald.*

Zu der in Froriep's Notizen vom Jahre 1827 gegebenen Beschreibung des Meteorsteins, welcher am 30. Juni 1820 bei Lasdani unweit Lixna und Dünaburg fiel, giebt der Verfasser Bemerkungen über die genaueren Umstände beim Fall desselben und eine Analyse von Theodor v. Grotheus. Der aschgraue und sehr feinkörnige Aerolith bestand in 100 Th. aus

22 Nickeleisen, d. h. 20 Eisen + 2 Nickel,
9,5 Schwefeleisen — 6 „ + 3,5 Schwefel,
33,2 Kieselerde,

22,0 Eisenoxydul,
10,8 Talkerde,
1,3 Thonerde,
0,5 Kalkerde mit Spur von Mangan,
0,7 Chrom.

Er besteht also aus Metallen und Silicaten, von denen weisse runde Körner Anorthit oder Labrador, gelblich braune Olivin oder Granat, schwarze Augit zu sein scheinen. Die dicht gedrängten und stark glänzenden Krystalle von Nickeleisen durchsetzen die Steinmasse nach allen Richtungen und stellen sich auf der Bruchfläche derselben als kleine Adern dar. Dem Gefüge nach gleicht der Meteorstein im Allgemeinen einem Dolerit.

(Pogg. Ann. LXXXV, 574.)

---

6) Untersuchung des sogenannten Eisenamianths.

Ueber die Entstehung dieses Hohofenprodukts, welches als reine Kieselsäure betrachtet wird, herrschen noch Zweifel. Schnabel hat ein kurz- und parallelfaseriges Hüttenprodukt von 2,59 spec. Gew., welches als eine seidenglänzende schneeweisse Masse in einer Eisensau von der Olsberger Hütte in Westphalen sich vorfand, aus

S̈i	98,13
Ä̇l	1,24
Ċa	0,46
Ṁg u. Ḟe	Spuren

zusammengesetzt gefunden.

(Pogg. Ann. LXXXV, 462.)

---

7) Ueber Petalit und Spodumen.

Von C. Rammelsberg.

G. Rose's Beobachtung, dass die Spaltungsverhältnisse des Castor sowie seine chemische Zusammensetzung mit denen des

Petalits nahe übereinstimmen, hat Rammelsberg zu einer Wiederholung der Analysen des Spodumens und Petalits veranlasst. Die Mineralien wurden theils durch kohlensaures Natron, theils durch Flusssäure zersetzt, die Thonerde vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammoniaks abgeschieden und das Chlorlithium von den andern Chloralkalien durch ein Gemisch von 1 Th. absoluten Alkohol und 2 Th. Aether getrennt.

Die der Untersuchung unterworfenen Varietäten des Spodumens waren von Utö (a) und aus Tyrol (b). Spec. Gew. von a = 3,1327, von b = 3,137. Zusammensetzung in 100 Th. im Mittel aus je 3 Analysen:

	a.		Sauerstoff	Verhältn.	b.		Sauerstoff	Verhältn.
$\ddot{S}i$	65,02		33,78	10,1	65,53		34,05	11,0
$\ddot{A}l$	29,14		13,61	4,0	29,04		13,56	4,4
$\dot{F}e$	Spur				1,42	0,31		
$\dot{C}a$	0,50	0,14			0,97	0,26		
$\dot{M}g$	0,15	0,06			0,07	0,03	3,09	1.
$\dot{L}i$	5,47	3,00	3,33	1.	4,49	2,46		
$\dot{N}a$	0,46	0,19			0,07	0,02		
$\dot{K}$	0,14	0,02			0,07	0,01		

Aus vorstehendem Resultat leitet R. die Formel ab

$$\dot{R}_3 \ddot{S}i_2 + 4\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_2,$$

die schon früher von v. Kobell vorgeschlagen war. Den neueren Untersuchungen des Spodumens von Norwich und Sterling (Messachusets) durch Brush, welche zu der Formel $\dot{R}_3 \ddot{S}i_2 + 3\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$ führten, schenkt R. wenig Vertrauen, da Lithion und Natron nicht getrennt wurden und der Kieselsäuregehalt von dem anderer Analytiker beträchtlich abweicht.

Nach den Messungen deutlicher Spodumenkrystalle aus Norwich, die Dana, Hartwall und Hitchcock angestellt haben, ist der Spodumen mit dem Augit isomorph.

Der *Petalit,* welcher zur Analyse diente, war der blassröthliche aus Utö von 2,447 — 2,455 spec. Gew. Er wurde auf dieselbe Weise wie der Spodumen aufgeschlossen und analysirt und gab im Mittel aus fünf Analysen folgende procentige Zusammensetzung:

			Sauerstoff	Verhältn.
$\ddot{S}i$	77,79		40,42	19,1
$\ddot{A}l$	18,58		8,67	4,1
$\dot{L}i$	3,30	1,81	2,11	1
$\dot{N}a$	1,19	0,30		

d. i. nahezu 1:4:18, entsprechend der Formel $3\dot{R}\ddot{S}i_2+4\ddot{A}l\ddot{S}i_3$.

Nach Plattner hat der Kastor kein Natron und ein Sauerstoffverhältniss von 1:6:27, also die Formel $Li\ddot{S}i_3+2\ddot{A}l\ddot{S}i_3$. Dennoch sind die Differenzen im $\ddot{S}i$ und $\ddot{A}l$ gehalt beim Petalit und Kastor nicht grösser, als bei verschiedenen Analysen des nämlichen Minerals sich ergeben. Vorläufig müssen daher Kastor und Petalit für zwei verschiedene Mineralien gelten.

(Pogg. Ann. LXXXV, 544.)

---

8) *Kohlensaures Kupferoxyd-Natron.*

Von Gentele.

(*Oefvers. of Akad. Förhandl.* 1851. *p.* 259.)

Tröpfelt man ein wenig Kupfervitriollösung in eine concentrirte von kohlensaurem Natron, so löst sich die erste Fällung wieder auf, entsteht aber wieder bei mehr Zusatz der Kupferlösung. Der Niederschlag verwandelt sich nach einigen Tagen in ein grobes Krystallpulver, worunter sich vierseitige rhombische Prismen von 1 Centimeter Länge befinden. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen Kohlensäure und Wasser und die Krystalle werden schwarzbraun, ohne ihren Glanz und ihre Form zu verlieren. Sie besteht aus

$\dot{N}a\ddot{C}$	37,40	
$\dot{C}u$	27,90	$\dot{N}a\ddot{C}+\ddot{C}u+3\dot{H}$.
$\ddot{C}$	14,67	
$\dot{H}$	20,03	

Dasselbe Doppelsalz ist, wiewohl auf andere Weise dargestellt, auch von Struve*) und Deville**) untersucht worden.

---

*) S. d. Journal LIV, 283.

**) S. d. Journal LIV, 244.

Die Arbeit Struve's ist auch Gentele durch briefliche Mittheilung bekannt.

---

9) *Krystallisation mittelst beständiger Cirkulation.*

Von Payen.

(*Compt. rend. XXXIV*, 16,578.)

Schon seit einiger Zeit beschäftigte ich mich, ein Mittel zu erlangen, verschiedene selbst wenig lösliche Substanzen in regelmässigeren und grössern Krystallen als nach den gewöhnlichen Verfahren zu erhalten.

Ich erreichte meinen Zweck durch die Vorrichtung eines sehr einfachen Apparates, in welchem eine beständige Circulation durch einen geringen Temperaturunterschied unterhalten wird. Er besteht aus einem mit einem Vorstoss versehenen Ballon, welche beide mit der zu lösenden Substanz gefüllt sind, und aus einem entfernt stehenden Gefässe, das durch zwei Röhren am untern Theile mit dem Ballon und am obern Theile mit dem Vorstosse communicirt. Sind die drei Gefässe und die beiden sie verbindenden Röhren mit der zu lösenden Flüssigkeit gefüllt, so findet eine Circulation der Flüssigkeit statt, sobald durch Erhitzen der beiden ersten Gefässe (des mit Vorstoss versehenen Ballons) im Wasserbade ein Temperaturunterschied gegen das entfernt stehende Gefäss erzeugt wird. Eine Spirituslampe genügt um diese Circulation 12 Stunden zu erhalten.

Die Cirkulation wird beständig die in dem erhitzten Ballon und Vorstoss enthaltene Substanz auflösen; die Auflösung, welche in das seitliche weniger erhitzte Gefäss geht, wird daselbst Krystalle absetzen, dann sich von Neuem sättigen, um dann neue krystallinische Theilchen auszuscheiden.

Die langsam und regelmässig unterhaltene Krystallisation, giebt grössere Krystalle; bei wenig löslichen Körpern muss man die Operation verlängern.

Bei Anwendung von Benzol und Schwefel erhielt ich Oktaeder, welche 100mal grösser waren als die, welche ich früher erhalten hatte.

10) Ueber einen Fundort der kohlensauren Strontianerde.

Von O. Root.

Man hat dieses Mineral neuerlich in den Gebirgen der Clinton-Gruppe in Oncida (Staat N. Y.) in Geoden gleichzeitig mit Cölestin gefunden, welcher letztere dasselbe als weissen Ueberzug bedeckt. Der Cölestin in Begleitung von Spatheisenstein, Kalkspath, Quarz und Schwerspath von den Clinton- und Niagara-Bergen war längst bekannt, aber den Strontianit, obwohl als Barystrontianit diesen Gebirgen zugeschrieben, hat man früher selten in Sammlungen gesehen.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 264.)

---

11) Ungeheure Beryllkrystalle.

Die merkwürdigen Granitadern in den Hochlanden zwischen dem Merimmac und Connecticut (N. Hamps.) bestehen bei Grafton (1 Meile südlich von Glass Hill) meistens aus Quarz und Feldspath und enthalten Berylle, deren Grössenverhältnisse ausserordentlich sind. Prof. Hubbard theilt darüber Folgendes mit: Zwei Krystalle waren ausgestellt, von denen der eine $6^1/_4$ Fuss lang war und einen Durchmesser von ungefähr 1,1 F. in den Prismenflächen hatte. Die letzteren hatten eine Länge von 4 F., also einen Kubikinhalt von 14,7 F., welcher bei dem spec. Gew. = 2,675 einem Gewicht von 2445 Pfund entspricht. Die Pyramidenflächen waren $2^1/_4$ F. lang, hatten an der Basis 20 Zoll, an der Spitze 4 Zoll Durchmesser, also ein Gewicht von 468 Pfd. Der ganze Krystall wog demnach 2913 Pfund. Der zweite Krystall, dem ersten ähnlich, entsprach einem Gewicht von 1076 in 1 Fuss seiner Länge.

(Sill. Amerc. Journ. XIII, 264.)

Literatur.

Die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben und die Gewerbe. In zwei Theilen. Erster Theil: Anfangsgründe der Chemie. Zweiter Theil: Angewandte Chemie. Von Dr. A. Duflos, ausserord. Professor der Chemie a. d. Universität Breslau. Erster Theil: Anfangsgründe der Chemie. Mit 135 Abbild. Breslau, P. Hirts Verlag 1852. (25 Sgr.)

Fig. 1.

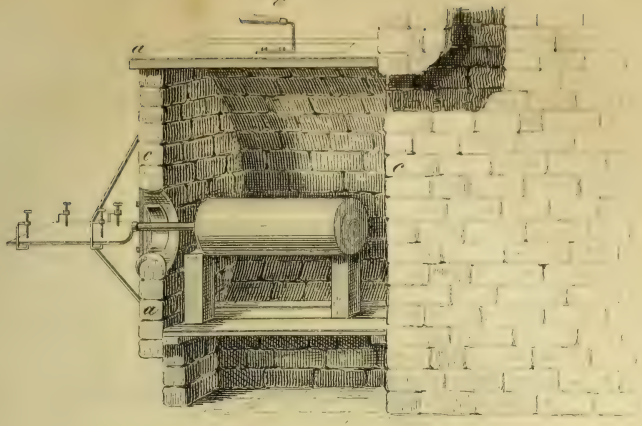


Fig. 2.

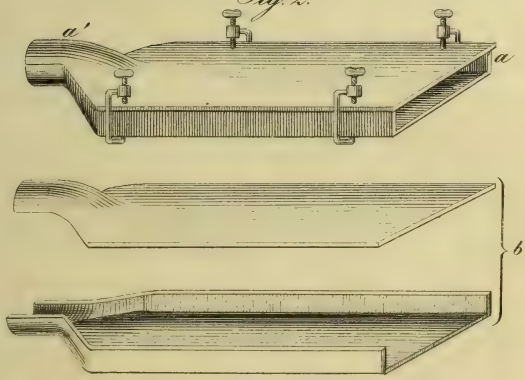
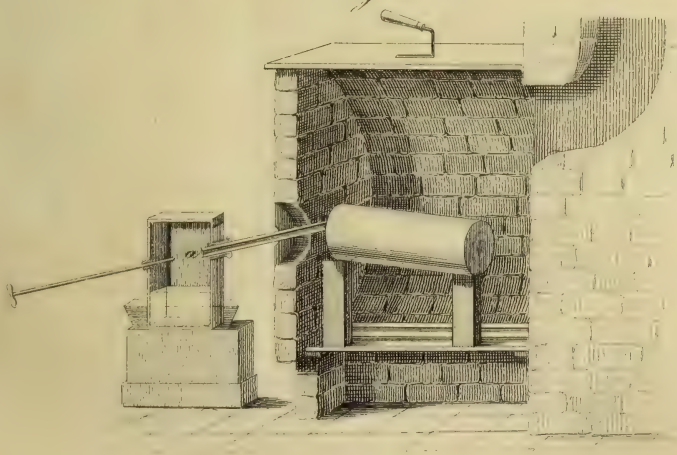


Fig. 3.



XLVI.

Ueber die wasserfreien organischen Säuren.

Von

Charles Gerhardt.

I.

(Compt. rend. XXXIV, 755.)

Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, die wasserfreien Säuren darzustellen, welche die dualistische Theorie in den benzoesauren, essigsauren, zimmtsauren, buttersauren und überhaupt in den Salzen der einbasischen Säuren fertig gebildet annimmt. Es ist kaum möglich, nach dieser Theorie einzusehen, warum den wasserhaltigen, einbasischen Säuren zur Umwandlung in wasserfreie Säuren das eine Atom Wasser nicht durch ähnliche Verfahren entzogen werden kann, welche mit Erfolg bei den zweibasischen Säuren angewandt worden sind.

Zufolge der von Laurent und mir geltend gemachten Ansichten ist die Unmöglichkeit, die wasserfreien einbasischen Säuren durch einfache Entwässerung zu erhalten, eine nothwendige Folge der Constitution der einbasischen Säuren, welche, nach uns, nicht ein Atom Wasser enthalten, wie die dualistische Theorie annimmt. Wir unterscheiden die einbasischen Säuren von den zweibasischen gerade dadurch, dass nur die letzteren in ihrem Molekül den zur Ausscheidung eines Atoms Wasser nöthigen basischen Wasserstoff besitzen. Dieser Unterschied wird durch die Bezeichnungsweise ganz deutlich, welche ich vor einigen Jahren für die Formeln organischer Verbindungen vorgeschlagen habe.

Wenn aber diese Betrachtungsweise die Möglichkeit ausschliesst, eine wasserfreie Säure durch die Entwässerung des

Moleküls einer einbasischen Säure zu bilden, so schliesst sie nicht die Existenz von Körpern aus, welche zweimal die Elemente einer einbasischen Säure weniger Wasser enthalten, und deren Formel folglich im Verhältniss zu der ihrer einbasischen Säure verdoppelt werden muss.

Die Versuche, welche ich jetzt mittheile, werden ein allgemeines Verfahren kennen lehren, durch welches ich die erwähnten wasserfreien Säuren mit Leichtigkeit erhalte, und welches zeigen wird, dass diese wirklich zwei Moleküle ihrer entsprechenden einbasischen Säuren enthalten.

Zufolge dieser Ansicht enthält die *wasserfreie Benzoesäure* zweimal die in der wasserhaltigen Benzoesäure enthaltene Atomgruppe und ich bereite daher die wasserfreie Benzoesäure durch doppelte Zersetzung zweier Benzoylverbindungen, durch die Einwirkung eines benzoesauren Alkalis auf Benzoylchlorür.

Zu diesem Zweck wird getrocknetes benzoesaures Natron, $C_7H_5NaO_2$, mit einem gleichen Aequivalent Chlorbenzoyl, C_7H_5OCl, gemischt, und diese Mischung in einem Sandbade bis 130° erhitzt. Es bildet sich eine helle Auflösung, welche einige Grade über der angezeigten Temperatur, Kochsalz ausscheidet. Das mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschene Product hinterlässt einen weissen, in schönen schiefen Prismen krystallisirenden Körper, welcher bei 33° schmilzt, ohne Zersetzung flüchtig vollkommen neutral ist und

$$C_{14}H_{10}O_3$$

enthält.

Kochendes Wasser verändert diesen Körper allmählich in wasserhaltige Benzoesäure: diese Umwandlung geschieht durch die ätzenden Alkalien fast augenblicklich.

Ein neuer Beweis, dass die wasserfreie Benzoesäure zweimal die nämliche Atomgruppe enthält, oder dass die wasserfreie Benzoesäure das Benzoat der Benzoesäure ist *(benzoate benzoique)*, liegt darin, dass man in der vorigen Reaction das benzoesaure Alkali durch ein zimmtsaures, cuminsaures, salicylsaures ersetzen kann, wodurch neue wasserfreie Säuren, aber mit zwei verschiedenen Gruppen erhalten werden; man wird demnach stets durch doppelte Zersetzung alkalisches Chlorür und zimmtsaure, cuminsaure, salicylsaure Benzoesäure erhalten. Dieses sind geruchlose Oele, welche schwerer als Wasser und unlöslich in diesem sind,

die aber von kochendem Wasser schnell in Zimmtsäure und Benzoesäure, in Cuminsäure und Benzoesäure, in Salicylsäure und Benzoesäure umgewandelt werden.

Die grosse Verschiedenheit der Flüchtigkeit, welche gewisse wasserfreie Säuren darbieten, benutzte ich, um die *wasserfreie Essigsäure* darzustellen, bevor ich selbst das Acetylchlorür zu machen wusste. Man bereitet diese wasserfreie Säure leicht, wenn das Chlorbenzoyl mit einem Ueberschuss von geschmolznem essigsauren Alkali erhitzt wird. Sie ist eine vollkommen farblose, sehr bewegliche, stark strahlenbrechende Flüssigkeit, welche einen ausserordentlich starken Geruch besitzt, der dem der krystallisirbaren Essigsäure ähnlich aber kräftiger ist und gleichzeitig an den der Weissdornblüthen erinnert. Zufolge der Analyse enthält sie

$$C_4H_6O_3.$$

Sie ist demnach die essigsaure Essigsäure; sie kocht constant bei 137°, ist schwerer als Wasser und mischt sich nicht unmittelbar damit; nur wenn sie lange Zeit mit Wasser geschüttelt oder gelind damit erwärmt wird, löst sie sich unter Umwandlung in gewöhnliche Essigsäure darin auf.

Die Einwirkung, welche die Alkaloide auf die neuen wasserfreien Säuren ausüben, unterscheidet diese auch sehr deutlich von den wasserfreien Säuren, welche den zweibasischen Säuren entsprechen. Man erhält nämlich nicht Amin- oder Anilidsäuren, sondern neutrale Amide und Anilide, nämlich das *Acetanilid* und das *Benzanilid*, welche in prächtigen Blättern krystallisiren und aus

C_8H_9NO, Acetanilid,
$C_{13}H_{11}NO$, Benzanilid,

bestehen.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen fand ich ein vortreffliches Mittel, welches in der organischen Chemie noch nicht angewendet worden ist, und welches zur Darstellung vieler Chlorüre, die zur Bildung der wasserfreien Säuren nöthig sind, vortheilhaft sein wird. Es ist das *Oxychlorür des Phophors;* diese Flüssigkeit veranlasst die doppelte Zersetzung vieler Salze eben so lebhaft wie die des Wassers; ich konnte dadurch unter andern das *Acetylchlorür* C_2H_3OCl isoliren, welches eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit ist, die bei 56° siedet, an feuchter

Luft etwas raucht und von Wasser sofort in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Mit diesem neuen Chlorür hoffe ich noch andere Acetylderivate durch doppelte Zersetzung zu erhalten.

Ich begnüge mich einstweilen mit dieser summarischen Angabe meiner Versuche, welche ich noch weiter ausdehnen werde.

Wenn ich schon heute hieraus einen allgemeinen Schluss ziehen darf, so möchte ich sagen, dass nicht allein die sehr kleine Anzahl der unter dem allgemeinen Namen der *Alkohole* bekannten Körper die Fähigkeit besitzt, die sogenannten einfachen und zusammengesetzten *Aether* zu bilden; denn ich glaube gezeigt zu haben, dass meine neuen wasserfreien Säuren in Bezug auf ihre wasserhaltigen Säuren das sind, was der Aether zum Alkohol ist. Wenn die allgemeine Annahme wahr ist, dass der Alkohol und der Aether ein Molekül Wasser darstellt, in welchem 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoff C_2H_5, *Aethyl*, ersetzt sind, so wird man durch meine Versuche dazu geführt, die nämliche Theorie auf die organischen Säuren anzuwenden; und man wird z. B. das Essigsäurehydrat und seine wasserfreie Säure betrachten als ein Molekül Wasser, in welchem ein oder zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe C_2H_3O ersetzt sind, wie es folgende Vergleichung zeigt:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, Wasser $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\H\end{matrix}\right\}O$, Alkohol $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}O$, Essigsäure

$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}O$, Aether $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O$ wasserfreie Essigsäure.

HCl, Chlorwasserst. $(C_2H_5)Cl$, Chloraethyl $(C_2H_3O)Cl$, Acetylchlorür.

II.

Briefliche Mittheilung des Verfassers an den Herausgeber.

Folgende neue wasserfreie Säuren habe ich denen zuzufügen, welche ich der letzten der Akademie mitgetheilten Abhandlung angegeben habe.

Die *essigsaure Benzoesäure (l'acétate benzoique)* oder die benzoesaure Essigsäure *(benzoate acétique)* wird leicht erhalten durch die Einwirkung des Acetylchlorürs auf benzoesaures Natron; die Einwirkung ist sehr energisch und geschieht beim Zusammenkommen der beiden Körper. Das sirupartige Product wird mit Wasser und mit kohlensaurem Natron gewaschen; es

ist ein Oel, welches schwerer ist als Wasser und welches einen sehr starken angenehmen Geruch nach spanischem Wein besitzt. Man reinigt es leicht durch Schütteln mit Aether und Filtriren, wenn es nöthig ist; der Aether wird bei gelinder Wärme verdampft. Die so erhaltene essigsaure Benzoesäure gab bei der Analyse die Verhältnisse:

$$C_9H_8O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3O)\\(C_7H_5O)\end{matrix}\right\} O.$$

Wenn sie destillirt wird, beginnt sie bei 150° zu sieden; es geht aber nur *wasserfreie Essigsäure, essigsaure Essigsäure, (acétate acétique)* über, der Siedepunkt fährt schnell fort zu steigen; hält man bei ohngefähr 280° inne, und lässt man den Rückstand erkalten, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse von wasserfreier Benzoesäure *(benzoate benzoique)*. Ich betrachte diese Metamorphose als eine doppelte Zersetzung zweier Moleküle essigsaurer Benzoesäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O.$$

Diese Zersetzung der essigsauren Benzoesäure wird Ihnen vollkommen Rechenschaft geben über die Erzeugung der wasserfreien Essigsäure aus dem Benzoylchlorür und dem essigsauren Kali. Denn man hat:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Essigsaures Kali Essigsaure Benzoesäure.

Augenscheinlich findet die Bildung der wasserfreien Essigsäure nach dem eben angegebenen Verfahren in Folge der Einwirkung der Wärme auf die essigsaure Benzoesäure statt.

Die *essigsaure Cuminsäure* oder die *cuminsaure Essigsäure (acétate cuminique ou cuminate acétique)* wird eben so wie die essigsaure Benzoesäure erhalten. Frisch bereitet ist sie ebenfalls ein Oel und schwerer als Wasser, von demselben Geruch wie die letztere, nur schwächer. In einem verschlossenen Glase behält sie ganze Stunden hindurch ihren flüssigen Zustand, sobald aber der Stöpsel gelüftet wird, bilden sich Anfangs lange Nadeln, bis allmählich das ganze Oel zu einer farblosen oder gelblichen Masse erstarrt, welche die Consistenz des geronnenen Olivenöls hat. Die Analyse dieses Körpers (ölartig oder fest) gab die Verhältnisse:

$$C_{12}H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_{12}H_{11}O \end{matrix}\right\} O.$$

Die *cuminsaure Cuminsäure* oder die *wasserfreie Cuminsäure* ist ebenfalls ein schweres Oel von schwachem Geruch; sie bleibt lange Zeit flüssig, allmählich aber bilden sich in der öligen Masse glänzende Rhomboeder und das Ganze gerinnt wie die vorige Verbindung.

Oelartig oder fest enthält die cuminsaure Cuminsäure

$$C_{20}H_{22}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ C_{10}H_{11}O \end{matrix}\right\} O.$$

Endlich habe ich auch die *cuminsaure Benzoesäure (cuminate benzoique)*

$$C_{17}H_{16}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ C_7\,H_5\,O \end{matrix}\right\} O$$

und die *zimmtsaure Benzoesäure (cinnamate benzoique)*

$$C_{16}H_{12}O_3 = \left.\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$$

analysirt.

Es sind Oele, welche schwerer als Wasser und fast geruchlos sind und welche man durch Aether nach dem bei der essigsauren Benzoesäure angegebenen Verfahren rein erhält. Die Destillation zersetzt sie ebenfalls. Kochendes Wasser verwandelt sie in die Säuren, indessen ist die Einwirkung ziemlich langsam; zur schnellen Umwandlung muss man ätzende Alkalien anwenden.

Gegenwärtig beschäftige ich mich mit der wasserfreien Buttersäure, Baldriansäure, Nitrobenzoesäure, und ich gedenke, Ihnen baldigst meine Resultate mittheilen zu können.

Endlich verdient noch der Siedepunkt der wasserfreien Essigsäure der Betrachtung; ich fand diesen bei 137°—138°; nun siedet das Essigsäurehydrat bei 119°, also um 19° niedriger; eben so wie 1 Aethyl, C_2H_5, wenn es 1 At. Wasserstoff des Wassers substituirt, den Siedepunkt dieses um 31,5°, und 2 Aethyl, wenn sie 2 Wasserstoff des Wassers substituiren, um 2 Mal 31,5° erniedrigen, eben so erhöht C_2H_3O den Siedepunkt des Wassers um 19° und $2C_2H_3O$ um 2 Mal 19°.

$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$ siedet bei 100°.

$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Alkohol siedet bei $100° - 31{,}5° = 78{,}5°$.

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ O Aether siedet bei $100^0 - 2.\ 31{,}5^0 = 27^0$.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$ O Essigsäure „ „ $100^0 + 19^0 = 119^0$.

$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$ O wasserfreie Essigsäure „ „ $100^0 + 2.\ 19^0 = 138^0$.

XLVII.

Ueber die Gerbsäuren und eine Classe neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe.

Von

Ad. Knop und Dr. ***W. Knop.***

Erster Theil.

Es ist in der neuesten Zeit die Reihe derjenigen Säuren, welche sich durch ein hohes Atomgewicht, eine grosse Anzahl Sauerstoffäquivalente und durch die Eigenschaft, unter dem Einflusse von Alkali eine grosse Menge Sauerstoff aufnehmen zu können, auszeichnen, von besonderem Interesse geworden. Bezeichnet man diese Säuren allgemein mit dem Namen *Gerbsäuren*, so umfasst diese Benennung, neben der Eichengerbsäure, die in den Flechten aufgefundenen Säuren und andere, die hier und da schon nach einem bestimmten Gesetze sich abstufende Reihen bilden. Diese Säuren sind durch die verschiedensten Pflanzenfamilien verbreitet und boten bisher in Hinsicht ihres Vorkommens, in der Art, wie sie Pflanzenbasen und andererseits Pflanzenfarbstoffe begleiten, oder mit diesen letzteren selbst zusammenhängen, schon manche Punkte dar, die von dem Chemiker wie von dem Physiologen mehrfach beachtet wurden. Endlich betrifft es gerade Glieder dieser Kette, von welchen es nachgewiesen wurde, dass sie in ihrer Zusammensetzung eine Gruppe von Elementen in solcher Form einschliessen, dass diese beim Austreten als Zucker oder wenigstens als sogenanntes Kohlehydrat auftreten, und es sind kürzlich durch Rochleder

und dessen Schüler, durch Higgin, Schunck, Strecker, bereits thatsächliche Beweise für eine solche Zusammensetzung geliefert worden.

Bei alle dem verdienen gerade diese Säuren noch besonders ein sorgfältiges Studium, da ihre Salze bis jetzt noch nicht zur Genüge untersucht wurden; selbst bei den gewöhnlichen Gliedern dieser Reihe herrschen über ihre Atomgewichte noch Zweifel. Es liegt dieser Umstand offenbar begründet in der Schwierigkeit, mit diesen Säuren Verbindungen von chemisch richtiger Zusammensetzung zu bekommen, indem meistens die an Basen gebundenen Säuren entweder leicht veränderlich, oder ihre Salze unlöslich oder nicht krystallisirbar sind.

Die Salze dieser Säuren mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich und würden sich zur Darstellung der im Wasser unlöslichen Verbindungen eignen, wenn nicht gerade sie die Eigenschaft hätten, den Sauerstoff der Luft direct zu absorbiren. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Darstellung der Salze gelingen werde, wenn durch Gegenwart eines den Sauerstoff gleichfalls absorbirenden Körpers ihre Oxydation verhindert würde.

Wir haben, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, mehrere Säuren dieser Classe mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt. Die Flüchtigkeit der schwefligen Säure und die Energie, womit das Salz sich an der Luft oxydirt, liessen vermuthen, dass die nicht flüchtigen Gerbsäuren hierdurch ihre Ammoniaksalze erzeugen und diese durch die Wirkung überschüssigen schwefligsauren Ammoniaks vor Oxydation geschützt bleiben müssten. Die Versuche haben nun einerseits den vermutheten Erfolg bestätigt, andererseits aber auch noch zur Entdeckung einer neuen allgemeinen Methode zur Darstellung von stickstoffhaltigen Abkömmlingen dieser Reihe geführt, die sich nicht mehr als blosse Ammoniaksalze betrachten lassen, sondern vor der Hand vielmehr als eine Reihe von Amiden anzusehen sein dürften.

Wir beabsichtigen nun, von jetzt an die verschiedenen Gerbsäuren einem ausführlichen Studium in der angegebenen Beziehung zu unterwerfen, theilen jedoch schon jetzt die ersten Resultate mit, die wir bei Behandlung der Eichengerbsäure und Gallussäure mit schwefligsaurem Ammoniak erhielten, bemerken indessen noch, dass sich ähnliche Resultate bei vorläufigen Ver-

suchen mit einigen anderen Säuren dieser Reihe auch schon ergeben haben.

Fügt man zur Lösung von Eichengerbsäure in Alkohol ein Gemisch von etwa 1 Th. vollkommen übersättigtem schwefligsauren Ammoniak und 5 — 6 Th. Ammoniak, so tritt ein lebhaftes Erwärmen der Flüssigkeit ein, es wird eine auffallend grosse Menge Ammoniak gebunden und die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkler, doch keineswegs in der Weise, wie wenn man die Gerbsäure allein mit Ammoniak sieden lässt. Man kann auch bei abwechselndem Zusatze von Ammoniak und schwefligsaurem Ammoniak beobachten, dass die Färbung, die nach dem Zusatze des ersteren eintritt, durch letzteres wieder aufgehoben wird. Die Färbung nimmt eine constante Intensität an und schreitet dann nicht weiter. Man dunstet das Product, sobald man so viel vom Gemische hinzugesetzt hat, dass es schwach nach Ammoniak riecht, im Wasserbade ein und bekommt dadurch eine klebrige braune Masse von eigenthümlichem Geruche.

Diese Masse ist ein complicirtes Product, dessen Untersuchung allein uns noch längere Zeit beschäftigen wird, da es je nach dem Grade, in welchem der Alkohol durch Zusatz von Ammoniak wässeriger wird, und nach dem Verhältnisse, in dem man schwefligsaures Ammoniak und Ammoniak anwendet, verschieden ausfällt. Es enthält oder giebt wenigstens bei nachfolgender weiterer Behandlung veränderliche Mengen des unten beschriebenen neuen Körpers, und von einem braunen, nicht krystallisirenden Rückstande, der schweflige Säure chemisch gebunden und nicht unwahrscheinlich das Kohlehydrat enthält, das beim Zerfallen der Gerbsäure aus derselben austritt; unter anderen Zufällen, wie es scheint, auch gallussaures Ammoniak. Verfährt man nach den oben angegebenen speciellen Angaben und kocht man die Masse dann mit Alkohol, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man giesst die obere und hellere von der unteren braunen dickflüssigen Masse ab, kocht letztere mehrmals mit Alkohol aus und lässt die vereinigten Alkoholauszüge verdunsten. Es scheidet sich mit dem Verdunsten des Alkohols eine weisse Masse in kleinen Krystallen aus, die man sammelt und durch Umkrystallisiren aus wässeriger Lösung reinigt. Um sie von etwa beigemengten anderen organischen Säuren frei zu erhalten, löste man sie in mit Salzsäure angesäuertem Wasser,

worin sie etwas schwerer löslich ist, als in reinem. Man erhielt sie in schönen Krystallblättern von einem Viertelquadratzoll an Grösse, meistens in prächtig fettglänzenden, dem blossen Auge quadratisch erscheinenden Tafeln von einer Quadratlinie Grösse, äusserst dünn, und als blendend weisse, gegen Eisensalze höchst empfindliche Tafeln. Dieser Körper hat viele Eigenschaften mit der Gallussäure gemein; man kann nicht verkennen, dass der die Gerbsäure und Gallussäure charakterisirende Kern noch darin enthalten ist. Er ist stickstoffhaltig und eine schwache Säure, somit eine Art von Amidsäure. Wir wollen sie einstweilen *Tannigenamsäure* nennen, bis wir in der Folge durch weitere Versuche die Natur dieses Körpers besser ermittelt haben, und hier nur seine Eigenschaften der Hauptsache nach beschreiben.

Aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und auf eisenfreien Filtern behandelt, erhält man blendend weisse, stark fettglänzende, dünne Krystallblätter, die unter dem Mikroskope aus feinen, aneinander gelagerten Prismen gebildet erscheinen. Die eine Basis der Prismen ist meist ohne Modification und schneidet die beiden Seiten für das blosse Auge rechtwinkelig, unter dem Mikroskope beobachtet man leicht eine Abweichung vom rechten Winkel. Der spitze Winkel, unter dem die Basis die eine Seite der Prismen schneidet, betrug unter dem Mikroskope gemessen 88°, doch fanden sich auch einige Krystalle, bei denen die Basis mit der Kante das rechtwinkelige Fadenkreuz des Mikroskops genau deckten. Die andere Basis der Prismen erschien vielfach modificirt, meist unvollständig ausgebildet. In Wasser ist dieser Körper fast schwerlöslich, in mit verdünnter Salzsäure angesäuertem Wasser, wie es scheint, noch etwas schwerer löslich, die Löslichkeitsdifferenz in beiden Flüssigkeiten kalt und siedend sehr gross, daher leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. Der geringste Eisengehalt des Papieres färbt die Krystalle mit einem Stiche ins Milchblaue bei unverändertem Fettglanze. Kalilauge zersetzt die Säure schnell mit rothbrauner Färbung, ähnlich wie Gallussäure; mit Ammoniak übergossen, wird sie gleichfalls zersetzt, und je nach dem Zutritte der Luft durchläuft die Flüssigkeit blaue, purpurne, braunrothe Färbungen. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert sie Ammoniak, dem, wenn nicht hinreichend Natronkalk vorhanden ist, eine flüchtige Base, Anilin oder eine der verwandten, beigemengt ist.

Mit conc. Platinchloridlösung übergossen und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Salpetersäure damit erhitzt, fällt fast der ganze Stickstoff als Chlorplatinammonium nieder, während die Säure vollständig unter starkem Aufbrausen zerstört wird. Mit essigsaurem Blei giebt die Lösung der Säure ein Bleisalz, das Essigsäure enthält. Mit conc. Schwefelsäure übergossen, verhält sie sich genau wie Gallussäure, sie erhitzt sich damit lebhaft, die Masse erstarrt, auf Zusatz von Wasser fällt ein weisses Pulver nieder, das wie Gallussäure aussieht. Wir haben die auf diesem Wege ausgeschiedene Säure noch nicht analysirt und genauer untersucht, wodurch offenbar die Natur unserer Säure, wenn sie durch Behandlung mit Schwefelsäure in Gallussäure übergeht, sogleich ausser Zweifel gestellt sein wird; sie scheint aber unveränderte Tannigenamsäure zu sein.

Die hier beschriebene Säure ist, wenn Robiquet's Analyse richtig ist, von der Gallusaminsäure, die er durch Behandeln von bei 130° getrockneter Gallussäure mit trockenem Ammoniakgas erhielt, $= NH_2, C_{14}H_6O_9$, in ihrer Zusammensetzung hinreichend verschieden; sollten sich beide in Zukunft identisch erweisen, so müsste Robiquet's Angabe unrichtig sein. Unsere Säure, aus mit Salzsäure haltendem Wasser dargestellt, reagirte in conc. Lösung sauer und enthielt weder Schwefel noch Chlor; der Rückstand, von der Verbrennung mit Soda und Salpeter in Salpetersäure gelöst, gab mit Silberlösung und Chlorbariumlösung keinen Niederschlag.

Analyse. Die Substanz ist in Sauerstoff mit vorgelegtem gekörnten Kupferoxyd und Kupferdrehspänen verbrannt. Die Stickstoffbestimmung geschah mit Natronkalk. Der aus 1 Grm. Substanz erhaltene Salmiak verbreitete beim Uebergiessen mit Kali neben dem Geruche nach Ammoniak deutlich einen anilinähnlichen Geruch; wendet man weniger Substanz an, und mischt man sie mit viel Natronkalk, so bleibt die vorgelegte Salzsäure absolut farblos und liefert einen völlig weissen Salmiak beim Eindunsten. Das während der Verbrennung entwickelte Gas brennt nicht mit der Flamme eines Kohlenwasserstoffs, sondern mit der des reinen Wasserstoffs. Um eine etwaige Beimischung von Anilin oder derartigen flüchtigen Base zu erkennen und den daraus entspringenden Fehler zu vermeiden, ist die Salzsäure nach der Verbrennung im vorher gewogenen Tiegel eingedunstet

und 1) der erhaltene Salmiak direct gewogen, 2) dieser Salmiak in Platinsalmiak verwandelt und auch dieser gewogen, endlich 3) durch Glühen des letzteren der Platingehalt desselben bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind:

1. Wasserbestimmungen. 0,381 Substanz 1. Bereitung feinblätterig krystallisirt gaben bei 100° getrocknet 0,051 Wasser = 13,9 p. c.

0,841 Substanz derselben Bereitung gaben bei 120° 0,117 Wasser = 13,9 p. c.

0,5405 Substanz 2. Bereitung gaben bei 120° getrocknet 0,0775 Wasser = 14,3 p. c.

0,925 Substanz 2. Bereitung gaben 0,131 Wasser = 14,1 p. c.

2. Elementaranalyse. 0,2834 bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,527 Kohlensäure = 0,1437 Kohlenstoff = 50,60 p. c. Kohlenstoff und 0,104 Wasser = 0,01155 Wasserstoff = 4,06 p. c. Wasserstoff.

3. Stickstoffbestimmung. 0,323 bei 120° getrocknete Substanz gaben 1) als Salmiak direct gewogen, 2) die ganze Menge in Platinsalmiak verwandelt, 3) der Platingehalt in letzterem:

1) Salmiak 0,107 = 0,028 Stickstoff = 8,61 p. c. Stickstoff
2) Platinsalmiak 0,408 = 0,031 Stickstoff = 9,5 p. c. Stickstoff
3) Platin 0,187 = 0,0264 Stickstoff = 8,17 p. c. Stickstoff

Man sieht aus der letzten Bestimmung, dass dem Salmiak 1) eine geringe Menge einer Basis von höherem Atomgewichte beigemengt sein musste, in Folge deren Vorhandenseins der Stickstoffgehalt, wenn man ihn aus 2) berechnet hätte, zu hoch ausgefallen sein würde. Diese Resultate führen für die wasserhaltige Säure zu der Formel: $C_{42} H_{20} N_3 O_{23} + 9HO$ und für die bei 120° getrocknete $C_{42} H_{20} N_3 O_{23}$, wie folgt:

C	50,60	42 =	252	50,60
H	4,06	20 =	20	4,02
N	8,17	3 =	42	8,42
O	37,17	23 =	184	36,96
	100,00		498	100,00

Wir versuchten, ob es möglich sei, den Stickstoff in dieser Säure so zu bestimmen, dass man die Säure mit conc. Lösung von Platinchlorid übergoss und dann mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure erhitzte. Durch unerwartet heftiges Aufschäumen erlitten wir einen Verlust, nichtsdestoweniger betrug der berechnete Stickstoffgehalt 7,4 p. c. und es scheint,

dass man, wenigstens bei manchen Körpern, den Stickstoff so bestimmen kann.

Was nun die obige Formel anbetrifft, so enthalten wir uns an diesem Orte weiterer Betrachtungen über die Constitution der Gerbsäure und ihren Zusammenhang mit der Gallussäure, weil wir bereits den Weg gefunden zu haben glauben, binnen Kurzem weitere Thatsachen beibringen zu können. Durch Veränderung des Verhältnisses von schwefligsaurem Ammoniak zum Ammoniak und auch durch Behandeln mit Schwefelammonium haben wir nämlich bereits weitere Körper erhalten, die schweflige Säure enthalten, so wie einige interessante Umwandlungsproducte der neuen Säure dargestellt. Auch haben wir durch Behandeln von Gallussäure mit schwefligsaurem Ammoniak ein vollkommen weisses, krystallisirbares und zu einer Analyse geeignetes Ammoniaksalz dargestellt und ziehen es daher vor, dies weiter in einer nächstfolgenden Abhandlung mitzutheilen. Nur sei hier noch kurz der Zusammenhang der neuen Säure mit der Gallussäure durch die Formeln dargestellt und die neueste Abhandlung Strecker's über die Gerbsäure berücksichtigt. Nimmt man 3 Atome Gallussäure oder die Gallussäure selbst dreibasisch, so hat man ihr Ammoniaksalz $= 3\ (C_{14}H_6O_{10}) + 3NH_4O = C_{42}H_{30}N_3O_{33}$. Es ist nun: $C_{42}H_{30}N_3O_{33} = C_{42}H_{20}N_3O_{23} + 9HO + HO$.

Hiernach unterscheidet sich die krystallisirte wasserhaltige neue Säure durch ein Minus von einem Aeq. Wasser vom gallussauren Ammoniak und die bei 120° getrocknete durch ein Minus von 10 Aq. Wasser von demselben Salze.

Strecker hat kürzlich nachgewiesen, dass die Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Gallussäure Zucker liefert und diesen Vorgang durch die Formel:

$C_{40}H_{18}O_{26}$ Gerbsäure $+ 10HO = 2(C_{14}H_8O_{12}) + C_{12}H_{12}O_{12}$

ausgedrückt; die Formel der Gerbsäure hat er durch eine neue Analyse begründet.

Es ist schwer, nach unseren noch unvollständigen Untersuchungen diese Formel mit der obigen in Zusammenhang zu bringen, wenigstens kann die Gallussäure, die nach unserer Formel 42 Atome Kohle enthalten muss, nicht durch ein Zerfallen der Gerbsäure gebildet werden. Dazu müsste man Strecker's Formel mindestens auf 60 At. Kohlenstoff erhöhen,

worauf dann allerdings nach Abzug der Gallussäure mit 42 At. Kohlenstoff ein Kohlehydrat $C_{18}H_3O_3$ übrig bleiben könnte, $C_{60}H_{27}O_{39} - C_{42}H_{24}O_{36} = C_{18}H_3O_3$. Dieses letztere möchte dann beim Sieden mit Schwefelsäure erst in Zucker übergeführt werden, was nicht so unwahrscheinlich ist, da nach den Reactionen der Gerbsäure, und der ihr verwandten Säuren, der Zucker schwerlich präexistirend darin enthalten ist. Wir werden in Zukunft, sobald wir den Rückstand von der Bereitung der Tannigenamsäure, ferner den durch conc. Schwefelsäure aus dieser gebildeten Körper und das gallussaure Ammoniak analysirt haben, auf diesen Punkt ausführlich zurückkommen.

Was nun schliesslich die von uns vorläufig angenommene Benennung unserer neuen *Tannigenamsäure* anbetrifft, so ist die Säure jedenfalls in Beziehung auf den Zusammenhang der bis jetzt bekannten Amidsäuren mit ihren Ammoniaksalzen nicht als eine Amidsäure zu bezeichnen, weil die austretenden Atome Wasser nicht der Anzahl Ammoniakatome entsprechen. Sollte es sich indessen zeigen, dass die durch concentrirte Schwefelsäure daraus erzeugte Säure wirklich unveränderte und nicht eine um Wasserelemente davon verschiedene Säure ist, so dürfte dieser Name, der ihre Abstammung und Entstehung aus Ammoniak ausdrückt, wohl nicht unpassend erscheinen.

XLVIII.

Ueber das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln.

Von

Ad. Knop und Dr. ***W. Knop.***

Wir haben uns seit einiger Zeit damit beschäftigt, den Nitrozucker und Nitromannit durch reducirende Mittel zu zerlegen oder umzuwandeln. Als geeignete Mittel zeigten sich durch einige vorläufige Versuche das schwefligsaure Ammoniak und das Kupferchlorür.

1) *Der Nitrozucker.* Man bereitet ihn nach dem bekannten Verfahren. Lässt man ihn im Sommer unter Wasser liegen, so

wird er weich, lässt sich kneten, klebt an den Fingern und giebt ununterbrochen, wenn man ihn auf einer Glastafel an der Luft liegen lässt und mit einer zweiten Glasplatte drückt, eine durch Salpetersäure stark saure Flüssigkeit ab. Dabei verbreitet er keine salpetrigen Dämpfe. Bringt man ihn in ein Gemisch von Alkohol und Aether, so löst er sich; doch nur bei einem gewissen Verhältnisse beider Flüssigkeiten erhält man eine gleichartige Lösung, bei anderen bekommt man eine Lösung, die sich in zwei farblose Schichten theilt. Lässt man in dem einen oder anderen Falle die Flüssigkeit mit schwefligsaurem Ammoniak mehrere Stunden sieden, so wird die Zuckerverbindung ziemlich vollständig zersetzt; man erkennt diesen Zeitpunkt daran, dass die Lösung des Nitrozuckers, in Wasser gegossen, keine Trübung und keine Häute von Nitrozucker mehr absetzt.

Die vollständige Zersetzung des Nitrozuckers erreicht man auf diesem Wege indessen nicht so leicht. Das Gas, das sich bei diesem Versuche entwickelte, wurde aufgefangen und untersucht. Es bestand in schwefligsaurem Ammoniak, Aether und Alkoholdampf, salpetrigsaurem Aethyloxyd, kohlensaurem Ammoniak und der Hauptsache nach in Stickgas, das je nach der Stärke des Siedens mit Stickoxydgas, immer indessen nur mit einigen Procenten desselben, beladen war. Die Flüssigkeit bleibt dabei, wenn man ein vollkommen gesättigtes schwefligsaures Ammoniak anwendet, völlig farblos.

Löst man den Nitrozucker in einem Gemische von Alkohol und Aether und fügt dann eine Lösung von einem zu seiner Zersetzung mehr als hinreichend grossen Quantum Kupferchlorür in Ammoniak dazu, füllt die Flasche, worin der Versuch angestellt wird, bis fast zum Stöpsel damit an, versieht diesen letzteren mit einem Gasleitungsrohre, dessen anderes Ende unter Wasser taucht, und stellt den ganzen Apparat in die Sonne, so entweicht mit dem Sieden des Aethers eine verhältnissmässig geringe Menge Gas. Nachdem man die Lösung 2 Tage lang in der Sonne hatte stehen lassen, erhitzte man im Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung der Zuckerverbindung, die hier viel schneller als bei dem Versuche mit schwefligsaurem Ammoniak vor sich geht und nach kurzem Sieden beendigt ist. Das ganze Gas, das sich bei der Zersetzung von 5 Grm. Nitrozucker entwickelte, betrug etwa 4—5 Cubikzoll und enthält daher von den Zersetzungsproducten

des Zuckers keinen Bestandtheil in einem der angewandten Zuckermenge entsprechenden Verhältnisse.

Dieses Gas enthielt Aether und Alkoholdampf mit geringen Mengen kohlensauren Ammoniaks. Nach lange fortgesetztem Waschen mit Wasser und Mischen mit seinem gleichen Volum Wasser liess es sich durch den Funken nicht im Eudiometer entzünden. Stickgas war jedenfalls dieses Gas hauptsächlich; dem Aetherdampfe, der zuerst mit übergeht, ist immer eine geringe Menge salpetrigs. Aether mit beigemengt.

Die Flüssigkeit enthält nun, wenn man den Nitrozucker mit schwefligsaurem Ammoniak behandelt hat: schwefelsaures, salpetersaures, salpetrigsaures und kohlensaures Ammoniak. Wenn man mit Kupferchlorür behandelt, so erkennt man die oxydirende Wirkung des Nitrozuckers augenblicklich an der Zunahme der Farbenstärke der Anfangs blassblauen Ammoniaklösung, die rasch immer tiefer blau wird. Man hat nach der Reaction neben überschüssigem Kupferchlorür: Kupferchloridammoniak, kohlensaures Ammoniak und eine grosse Menge salpetrigs. Ammoniak. Lässt man daher die Flüssigkeit, mag man mit schwefligsaurem Ammoniak oder mit Kupferchlorürammoniak gearbeitet haben, nach der schon vollendeten Zersetzung des Zuckers lange Zeit fortsieden, so entwickelt sich durch die Zersetzung des salpetrigsauren Ammoniaks fortwährend Stickgas.

Wir haben nun die alkoholische Lösung destillirt. Im Destillate hat sich kein neuer oder überhaupt durch Zersetzung des Zuckers gebildeter Körper, ausser geringen Mengen Salpeteräther, finden lassen. Im Rückstande, auch in dem, der durch freiwilliges Abdunsten bleibt, haben wir die Säuren einerseits und andererseits die Basen bestimmt. Die von der Behandlung mit Kupferchlorür her erhaltene Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium vom Kupfer befreit, die auskrystallisirenden Salze waren nur Salmiak, das salpetrigsaure Ammoniak machte sich überall durch die beim Abdunsten im Wasserbade eintretende Gasentwickelung bemerkbar. Wenn man dann die Flüssigkeit mit Kreide, Aetzkalk oder kohlensaurem Bleioxyd eintrocknete und die Masse mit Wasser auszog, so bekam man, ausser salpetersauren oder salpetrigsauren Salzen, kein Salz einer organischen Säure, und in der Flüssigkeit selbst, wenn man sie mit einer Säure neutralisirt und die Kohlensäure ausgetrieben hatte, entstand mit

neutralen Salzen derselben Basen kein Niederschlag, es können also nicht organische Säuren weiter gebildet werden.

Wir vermutheten daher, dass sich bei Zersetzung dieser Nitroverbindungen der Kohlenstoff auf das Ammoniak übertrüge. Um zu ermitteln, in welcher Verbindung der Kohlenstoff des Zuckers bliebe, lösten wir 5 Grm. Nitrozucker in einem Gemische von Aether und Alkohol, setzten dazu eine filtrirte Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, dann die völlig klare Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak und bewirkten die Zersetzung durch Sieden im Wasserbade. Es schlug sich mit eintretender Zersetzung kohlensaurer Kalk in Verbindung mit einem Kupferchlorürsalze nieder, man filtrirte ab und liess die Hälfte der Lösung freiwillig abdunsten. Zu dem concentrirten Rückstande setzte man Oxalsäure, die unmittelbar eine Menge brauner salpetriger Dämpfe entwickelte, allen Kalk und bis auf eine Spur das Kupfer ausfällte. Man liess nun wieder freiwillig verdunsten, trocknete den Rückstand ein und erhielt nichts weiter als einen Rückstand von oxalsaurem Ammoniak, dem noch etwas Salmiak beigemengt war.

Die andere Hälfte der Lösung haben wir mit Salpetersäure stark übersättigt und längere Zeit an der Luft stehen gelassen, um sie von salpetriger Säure zu befreien, dann mit einem Ueberschusse von Aetzkalk destillirt und das Destillat in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Diese Lösung ist zur Trockne verdunstet und in 4 Fractionen mit Platinchlorid gefällt worden, um danach das Vorhandensein flüchtiger Basen zu bestimmen. Alle vier Niederschläge enthielten aber zwischen 43,4—44,4 p. c. Platin, es ist daher keine flüchtige Base neben Ammoniak vorhanden gewesen.

Nitromannit. Uebergiesst man Nitromannit mit conc. Schwefelsäure, die man in 2—4 p. c. Wasser verdünnt hat, nach dem Abkühlen der Mischung auf einem flachen Schälchen, und stellt dieses auf den Boden eines grossen Becherglases, das man mit einer Glasplatte zudeckt, so füllt sich dieses mit stark sauren Dämpfen von Salpetersäure. Diese sind nicht braun, sondern farblos.

Mit schwefligsaurem Ammoniak zersetzt sich der Nitromannit bei Anwendung von 5 Grm. erst nach 6 — 8stündigem Sieden, im Rückstande war immer noch etwas unzersetzter Nitromannit. In der Flüssigkeit fand sich eine grosse Menge schwefelsaures

Ammoniak, nebst salpetersaurem Ammoniak, salpetrigsaurem Ammoniak; die übrigen Erscheinungen sind dieselben wie beim Nitrozucker. Wendet man ein Gemisch von schwefligsaurem Ammoniak und Kupferchlorür-Ammoniak zugleich an, so lässt sich die oxydirende Wirkung des Nitromannit an dem erst entstehenden rothen schwefligsauren Kupferoxydoxydulsalze deutlich beobachten, das in blaues Kupferchloridammoniak dadurch übergeführt wird. Alle Resultate waren dieselben wie die vorigen, nur in der einzigen Thatsache verschieden, dass hier aus einem völlig mannitfreien Nitromannit zweifellos Mannit reducirt wurde; demnach ist auch die früher schon von uns angegebene Thatsache, dass mit Salzsäure sauer gemachte Lösungen von Nitromannit bei der Behandlung mit Metallen reducirten Mannit liefern, bestätigt, so wie die spätere Angabe von Dessaignes, dass Schwefelammonium den Nitromannit reducire. Dass es uns früher nicht gelang, auf letzterem Wege ebenfalls den Nitromannit zu reduciren, mag darin gelegen haben, dass wir ein nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Ammoniak anwandten und daher braune Zersetzungsproducte erhielten. Es entstehen ebenfalls mit schwefligsaurem Ammoniak gefärbte Lösungen, wenn das Ammoniak nicht vollkommen mit schwefliger Säure gesättigt ist.

Alle Zersetzungsproducte zusammengerechnet haben uns nun ergeben, dass bei der Reduction des Nitrozuckers Kohlensäure und Wasser und wahrscheinlich Ammoniak gebildet werden. In einer Flüssigkeit, der von vorn herein Chlorcalcium zugefügt worden war, betrug allerdings der gefällte kohlens. Kalk bei Weitem nicht so viel, wie es die in 5 Grm. Zucker enthaltene Menge Kohlenstoff forderte, allein es entwich im Zersetzungsacte mit dem Stickgase stets kohlens. Ammoniak, und wir haben daher geschlossen, dass die beträchtliche Menge Salmiak, salpetrigsaures Ammoniak, die bekanntlich beim Sieden mit frisch gebildetem kohlensauren Kalke die Kohlensäure austreibt, die Ursache sei, dass wir viel zu wenig kohlensauren Kalk bekamen. Eine Erklärung dieser Zersetzung ist übrigens sehr wohl möglich. Ist der Nitromannit $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5$, so hat man: $C_{12}H_8O_6 + 6NO_5 = C_{12}H_8N_6O_{36}$.

$$C_{12}H_8N_6O_{36} + 4HO = 12CO_2 + 3NH_3 + 3HO + O_{13}$$
$$= 12CO_2 + 2(NH_4O, NO_5) + NH_4O, NO_3.$$

Das salpetrigsaure Ammoniak liefert durch seine eigene Zersetzung in der Hitze Stickgas; das salpetersaure Ammoniak mag durch die schweflige Säure, jedenfalls durch Kupferchlorür selbst, auch wieder weiter reducirt werden. Ganz ähnlich kann man sich die Zersetzung des Nitrozuckers denken.

XLIX.

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. t. XXXIV, No.* 16,598.)

E. Kopp zeigte in seiner Arbeit über den Tolubalsam und seine Derivate, dass durch Reduction der Nitrozimmtsäure mit Schwefelwasserstoffammoniak ein in Warzen krystallisirbares Alkaloid, sowie ein gelbliches Harz gebildet werde. Als ich im Laboratorium Gerhardts Versuche mit den Nitroproducten der Cinnamylreihe anstellte, vorzüglich um die schöne Arbeit Chancel's über das Nitrobenzamid mit dem Nitrocinnamid zu wiederholen, wurde ich auch veranlasst, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf die Nitrozimmtsäure zu untersuchen; die erhaltenen Resultate weichen von denen Kopp's ab, wahrscheinlich aber desswegen, weil dieser Chemiker eine weingeistige Lösung der Nitrozimmtsäure anwandte, während ich mit wässriger Lösung arbeitete.

Wenn eine Lösung der Nitrozimmtsäure in Schwefelwasserstoffammoniak bis zum Sieden erhitzt wird, so bildet sich nach einigen Minuten ein reichlicher Niederschlag von Schwefel. Die Reduction ist vollständig, wenn eine hinreichende Menge von Schwefelwasserstoffammoniak angewandt wird; wird das Product schwach mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, so erhält man eine durch ein Harz stark gefärbte Flüssigkeit, welches in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Die filtrirte und

bei gelinder Wärme verdampfte Flüssigkeit liefert nach einiger Zeit kleine, braune, durch vieles Harz verunreinigte Krystalle.

Dieser neue Körper bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren in kochendem Wasser, schöne, vollkommen weisse, seidenartige Krystalle. Der bei 100° getrocknete Körper gab folgende Resultate:

I. 0,252 Grm. Substanz gaben 0,690 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

II. 0,333 Grm. Substanz gaben 0,912 Grm. Kohlensäure und 0,155 Grm. Wasser.

III. 0,178 Grm. Substanz gaben 15,5 C. C. Stickstoff bei 15° und 746 m. m. Druck.

Dieses giebt in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet
C	74,6	74,6	—	74,5
H	5,0	5,1	—	4,9
N	—	—	10,0	9,9
O	—	—	—	10,7
				100,0

Diese Analysen stimmen vollkommen mit der Formel $C_9 H_7 NO$ überein. Da nun die Nitrozimmtsäure $C_9 H_7 NO_4$ ist, so würde der neue Körper, welchen man *Carbostyril* nennen könnte, einfach durch Desoxydation der Nitrosäure gebildet. Es ist indessen wahrscheinlich, dass die Einwirkung complicirter ist, und sich zuerst eine Säure $C_9 H_9 NO_2$ bildet, welche durch Elimination von 1 Atom Wasser, das Carbostyril erzeugt.

Dieses besitzt weder die Eigenschaften einer Säure noch die einer Base. Es ist ziemlich löslich in kochendem Wasser, aus dem es sich fast vollständig beim Erkalten wieder ausscheidet. Alkohol und Aether lösen es mit Leichtigkeit. Chlorwasserstoffsäure löst es etwas leichter als reines Wasser. Beim Erkalten einer kochenden chlorwasserstoffsauren Lösung, erhält man seidenglänzende Krystalle, welche von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehen und keine Chlorwasserstoffsäure enthalten.

In Ammoniak ist es unlöslich, während es sich leicht und ohne Zersetzung in einer concentrirten Kalilösung auflöst. Einige Zeit mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt, verändert es sich nicht und Ammoniak fällt es im krystallinischen Zustande.

Wird es mit Silberoxyd gekocht, so erzeugt sich eine Verbindung mit diesem, welche in kochendem Wasser unlöslich ist,

und aus welcher die Säuren es unverändert abscheiden. In der Wärme schmilzt das Carbostyril zu einem farblosen Oele, welches beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse gesteht. Längere Zeit der Wärme ausgesetzt, sublimirt es unzersetzt in glänzenden Nadeln. In einer unten zugeschmolzenen Röhre mit Stücken von Kali erhitzt, entwickelt es kein Ammoniak, aber man sieht ölartige Tropfen sich an den kälteren Theilen der Röhre condensiren.

Dieses neue Product scheint ein flüchtiges Alkaloid zu sein, ähnlich dem Anilin, dem es sich im Geruch nähert. Zufolge seiner Reactionen sieht man, dass das Carbostyril betrachtet werden kann, als das Nitril einer der Carbanilsäure ähnlichen Säure, in welcher das Anilin durch das Styrilin ersetzt ist, das heisst durch die Basis, welche man durch Reduction des Nitrocinnamins (Nitrostyrol) erhalten muss.

Das Carbostyril würde daher dem Carbanil entsprechen:

$$C_7 H_7 NO_2 - H_2 O = C_7 H_5 NO$$

Carbanilsäure — Carbanil

$$C_9 H_9 NO_2 - H_2 O = C_9 H_7 NO$$

Carbostyril.

L.

Bismaethyl, ein neues wismuthhaltiges organisches Radical.

Von

Dr. ***Breed.***

(*Sill. Americ. Journ. Vol. XIII,* 404.)

Die zur Darstellung der neuen Verbindung angewendeten Substanzen sind die Kaliumlegirung des Wismuths und Jodäthyl. Wismuth-Kalium wurde bereitet, indem das feine Pulver von 4 Th. Wismuth und 5 Th. rohem Weinstein in einem bedeckten hessischen Tiegel nach und nach bis zur Weissgluth erhitzt und bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde erhalten wurde; der noch mit glühenden Kohlen gefüllte Ofen wurde dann luftdicht verschlossen,

und langsam erkalten gelassen. Das Wismuth-Kalium findet sich am Boden des Tiegels als eine blättrig-krystallinische, silberweisse Masse, die oft nach der Abkühlung flüssig oder weich bleibt, streng alkalisch schmeckt und mit Wasser in Berührung Wasserstoffgas entwickelt. Die Legirung ist brüchig und leicht zu pulvern; an der Luft zersetzt sie sich bald, wenn sie nicht in dicken Stücken und verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird. Jodäthyl wurde auf die bekannte Weise durch Phosphor, Jod und 90 p. C. Alkohol dargestellt.

Die Bereitung des Bismäthyls geschieht am zweckmässigsten auf folgende Art: fein gepulvertes Wismuth-Kalium wird in eine schmale Flasche gebracht, in welche schnell ein Ueberschuss von Jodäthyl gegossen wird, man verschliesst sogleich den Apparat durch einen Kork, dessen Entwicklungsrohr in eine mit Eis gekühlte Vorlage führt. In kurzer Zeit beginnt die Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, wobei der Ueberschuss des Jodäthyls abdestillirt. Vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade kann zur Beschleunigung der Einwirkung bisweilen angewendet werden. Die Flasche wird hierauf mit ausgekochtem destillirten Wasser theilweise gefüllt, luftdicht verschlossen und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Masse weich und das Jodkalium gelöst ist. Der Inhalt von 10 oder 12 so behandelten Flaschen wird in eine mit Kohlensäure gefüllte weite Flasche gebracht und hier mit einer grossen Menge Aether wiederholt geschüttelt. Zu der ätherischen Lösung giesst man luftfreies Wasser und destillirt den Aether davon völlig ab. Unter dem Wasser sammelt sich dann das Bismäthyl an, welches durch Destillation mit Wasser, Schütteln mit etwas verdünnter Salpetersäure und Trocknen über Chlorcalcium gereinigt wird. Hierbei muss stets die Luft ausgeschlossen sein und daher wurde zu allen diesen Operationen der von Löwig und Schweizer beschriebene Apparat *) angewendet.

Die Analyse des Bismäthyls ist mit Kupferoxyd leicht und vollkommen auszuführen und das Wismuth in der Verbindung lässt sich völlig durch rauchende Salpetersäure oxydiren. Die Resultate der Analyse sind:

---

*) S. d. Journ. XLIX, 387.

				Atome	berechnet
Kohlenstoff	24,81	24,38	24,27	12	24,44
Wasserstoff	5,24	5,27	5,26	15	5,08
Wismuth	69,95	70,47	70,47	1 *)	70,48

entsprechend der Formel $BiAe_3$.

Das Bismäthyl ist dünnflüssig, schwach gelblich, von 1,82 spec. Gew., hat einen sehr unangenehmen, dem des Stibäthyls ähnlichen Geruch und verursacht selbst in geringsten Mengen heftiges Brennen auf der Zunge. Es raucht stark an der Luft, entzündet sich mit kleiner Explosion und verbreitet dicke gelbe Dämpfe. Rauchende Salpetersäure und Chlor zersetzen es unter Feuererscheinung. Es löst sich gar nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in wasserfreiem Alkohol. In einer Retorte für sich erhitzt, beginnt es schon unter 50° zu sieden, die Dämpfe brennen ohne Wismuthoxyd zu liefern, aber in der Retorte setzt sich Wismuth ab. Wird die Temperatur bis 160° gesteigert, so wird durch eine heftige Explosion der Apparat zertrümmert. In chemischer Beziehung gleicht es dem Stibäthyl, doch sind seine Verbindungen weniger beständig, als die des letztern. In alkoholischer Lösung verbindet es sich leicht unter Wärmeentwicklung mit Jod und Brom, aber nach einiger Zeit scheidet sich Jodwismuth ab. Es löst sich in verdünnter Salpetersäure, aber beim Verdampfen der Lösung bleibt reines salpetersaures Wismuthoxyd im Rückstand.

LI.

Aus einigen im Mai und Juni 1852 der naturforschenden Gesellschaft von Basel gemachten Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber die Natur und den Namen des Ozons.

Die Herren Ed. Becquerel und Fremy haben neulich durch eine Reihe von Versuchen bestätiget, was früher schon

*) Bi = 208, C = 6, H = 1.

Andere gefunden, dass nämlich Ozon aus reinstem wie nur immer bereiteten Sauerstoffgas sich erzeuge, wenn man durch letzteres electrische Funken schlagen lässt.

Desshalb treten auch die genannten französischen Physiker der Ansicht bei, welche das Ozon als allotropisirten Sauerstoff betrachtet und schlagen vor dasselbe *„Oxygène electrisé“* zu nennen.

Ich halte diese Bezeichnung für unpassend und zwar aus folgenden Gründen:

1. Wie nun zur Genüge bekannt ist, lässt sich der Sauerstoff nicht blos durch Electricität, sondern auch durch gewichtige Materien, z. B. durch Phosphor ozonisiren, d. h. so erregen, dass er schon in der Kälte viele Oxydationswirkungen hervorbringt, welche unter sonst gleichen Umständen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht zu bewerkstelligen vermag.

Nach meinen Beobachtungen kommt bei der Umwandlung des Sauerstoffgases in Ozon durch Phosphor keine Electricität zum Vorschein, eben so wenig bei der Oxygenation des Terpenthinöls u. s. w., woraus zu erhellen scheint, dass die Bildung des Ozons auf chemischem Wege mit der Electricität (unmittelbar wenigstens) nichts zu thun habe.

Ich habe neulich zu zeigen gesucht, dass 1000 Grm. Phosphor 1720 Grm. gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon überführen können, und zwar unter geeigneten Umständen ziemlich rasch. Wollte man eine solche Menge Sauerstoffes durch electrische Funken ozonisiren, so wäre hiezu wahrscheinlich die Electricität eines Gewitters erforderlich; denn durch die heftigsten electrischen Entladungen, welche wir künstlich in Sauerstoffgas oder atm. Luft veranstalten, werden verhältnissmässig nur äusserst kleine Gewichtsmengen Ozon gebildet.

Würde daher bei der Berührung des Phosphors mit Sauerstoffgas oder atm. Luft Electricität entbunden und wäre diese Electricität die Ursache der Ozonbildung, welche unter den erwähnten Umständen stattfindet, so müssten in einem Ballon, worin unter dem Einflusse des Phosphors viel Ozon sich erzeugte, die lebhaftesten electrischen Erscheinungen sich wahrnehmen lassen, müssten wir ein kleines Gewitter in einem solchen Gefässe haben.

Von alle Dem geschieht aber Nichts: die Ozonbildung geht

ganz ruhig und geräuschlos vor sich und es kann, wie schon gesagt, durch kein Mittel das Stattfinden eines elektrischen Vorganges nachgewiesen werden. Mir wenigstens ist diess noch nicht gelungen. Wenn aber aus gewöhnlichem Sauerstoffgas auch ohne Mithülfe der Elektricität Ozon gebildet werden kann, so scheint mir der dafür vorgeschlagene Namen *„Oxygène electrisé“* durchaus nicht zu passen: denn wollte man diese Materie nach den Mitteln benennen, durch welche sie aus Sauerstoffgas sich erzeugen lässt, so dürfte man sie auch *„Oxygène phosphorisé“* u. s. w. heissen.

2. Dass der Sauerstoff selbst noch in manchen seiner Verbindungen die eminent oxydirenden Eigenschaften des Ozons besitzt, ist eine wohl bekannte Thatsache, wesshalb es mir wünschenswerth zu sein scheint, den erregten Zustand des Sauerstoffes auch noch im Namen der Verbindung, worin jener enthalten ist, andeuten zu können. Wie soll diess aber geschehen, falls der einfache und kurze Name „Ozon“ in den langen und zusammengesetzten „Elektrisirter Sauerstoff“ umgetauft wird.

Wenn man z. B. das Bleisuperoxyd ozonisirtes Bleioxyd, das Stickstoffsuperoxyd ozonisirtes Stickoxyd nennt, so scheinen mir diess keine so üblen Namen zu sein und mit den für diese Verbindungen von mir vorgeschlagenen Formeln $Pb\overset{o}{O} + O, NO_2 + 2\overset{o}{O}$ im Einklang zu stehen.

Da die oben genannten Physiker selbst behaupten, dass das Ozon nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei, so können sich an den bisherigen und die etwa davon abgeleiteten Namen keine irrthümlichen Vorstellungen über die Natur dieses Körpers mehr knüpfen. Bis also ein besserer als der Becquerel'sche Name vorgeschlagen sein wird, werde ich fortfahren, den bisherigen zu gebrauchen, es natürlich Jedem überlassend, das Ozon zu benennen wie er will, da es auf den Namen weniger als auf die Sache ankommt. Haben uns auch die Arbeiten der Herren Becquerel und Fremy nichts wesentlich Neues über die Eigenschaften und Natur des Ozons kennen gelehrt, so gewähren doch einige Angaben dieser Physiker ein eigenthümliches Interesse und ich nehme mir die Freiheit, eine derselben hervorzuheben. Es ist diejenige, nach welcher selbst in einer verschlossenen und mit gewöhnlichem Sauerstoffgas gefüllten Glasröhre

sich Ozon erzeugt, wenn man auf deren Aussenseite elektrische Funken schlagen lässt.

Diese Ozonerzeugung ist offenbar die Wirkung einer elektrischen Induction von Aussen durch das Glas in den eingeschlossenen Sauerstoff gehend.

Eine gleiche Inductionswirkung findet im grossen Maassstabe bei jedem Blitzschlage statt, wie ich hievon selbst einen schönen Fall zu beobachten Gelegenheit gehabt habe.

Vor einer Anzahl von Jahren schlug der Blitz in eine kleine auf der hiesigen Rheinbrücke stehende Kapelle. Alle Räume meiner Wohnung, welche einige hundert Schritte von besagtem Gebäude entfernt ist, wurden im Augenblick der heftigen Entladung mit einem starken Ozonqualm erfüllt und eben so die benachbarten Häuser, so dass jeder Bewohner derselben glaubte, der Blitz hätte in die eigene Wohnung geschlagen.

Und was hierbei noch besonderer Erwähnung verdient, ist der Umstand, dass der Ozongeruch eben so gut in den Zimmern auftrat, welche zur Zeit des Blitzschlages verschlossen waren, als in denjenigen Räumen des Hauses, welche der äussern Luft freien Zugang gestatteten.

Wie mir scheint, beweisen diese Thatsachen zur Genüge, dass das Ozon nicht durch Luftströmungen vom Orte des Blitzschlages in besagte Häuser geführt, sondern in diesen selbst erzeugt wurde.

Diese Ozonbildung betrachtete und beschrieb ich damals als eine Inductionswirkung des Blitzes, der die Kapelle getroffen und ich habe keinen Grund, von meinen frühern Ansichten abzugehen; dieselbe ist in der That ganz die Gleiche im Grossen, welche die französischen Physiker im Kleinen erhielten: unsere verschlossenen mit atmosph. Luft gefüllten Häuser sind ihre verschlossenen sauerstoffhaltigen Röhren; der Blitz, welcher die Kapelle unserer Rheinbrücke getroffen, die elektrischen Funken, welche sie auf ihre Röhre schlagen liessen.

Indem Herr de la Rive die Arbeit der Herren Becquerel und Fremy in der *Bibliothèque universelle* bespricht, stellt derselbe eine neue Hypothese in der Absicht auf, die durch Elektricität und andere Mittel bewerkstelligte Umänderung des gewöhnlichen Sauerstoffgases in Ozon zu erklären.

Der berühmte Genfer Physiker ist nämlich der Meinung, dass im gewöhnlichen Sauerstoffgas die Atome dieses Elementes nicht Jedes von Jedem getrennt, sondern zu Gruppen von Atomen, zu sogenannten Molekülen verbunden seien. Da nun bei der chemischen Verbindung zweier Körper einzelnes Atom des einen — an einzelnes Atom des anderen Stoffes sich lagere, die Cohäsion der zu Molekülen vereinigten Sauerstoff-Atome aber der chemischen Verbindung derselben mit den Atomen anderer Körper entgegenwirke, so erkläre sich hieraus die chemische Unthätigkeit, welche das Sauerstoffgas unter den gewöhnlichen Umständen gegen die Mehrzahl der oxydirbaren Substanzen zeige. Der Elektricität, dem Phosphor u. s. w. komme das Vermögen zu, die Sauerstoffmoleküle in Einzelatome zu zersplittern, d. h. die Cohäsion der zu einem Sauerstoffmolekül verbundenen Atome aufzuheben und diess sei der Grund, wesshalb die Elektricität u. s. w. die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases erhöhe und dasselbe befähige, schon in der Kälte mit den meisten oxydirbaren Materien sich chemisch zu vereinigen.

Dieser Ansicht gemäss wäre somit das Ozon als atomisirter — das gewöhnliche Sauerstoffgas aber als molecularisirter Sauerstoff zu betrachten.

Wie anschaulich und leicht verständlich auch diese Hypothese für Jedermann sein muss, so kann ich doch nicht umhin, einige Bedenken darüber zu äussern.

1. Gemäss dieser Annahme hat man sich das gewöhnliche Sauerstoffgas als eine Materie zu denken, fest und flüssig zugleich. Die Sauerstoffmoleküle müssen als feste Körperchen betrachtet werden, insofern man sie aus einer Anhäufung von Einzelatomen entstehen und letztere durch eine starke Cohäsion verbunden sein lässt. Da aber der gewöhnliche Sauerstoff gasförmig ist, so muss die fragliche Hypothese weiter annehmen, dass jedes einzelne Sauerstoffmolekül auf jedes andere ihm gleiche Molekül abstossend wirke.

Wie kommt es nun, möchte man fragen, dass die Sauerstoffmoleküle sich abstossen, während die ein solches Molekül zusammensetzenden Einzelatome sich gegenseitig stark anziehen? Wenn 10, 100, 1000 Sauerstoffatome zu einem festen Körperchen zusammentreten, warum vereiniget sich nicht jede Zahl

solcher Atome zu einem grössern festen Körper, warum ist der Sauerstoff gasförmig?

2. In der Kälte bleibt das Ozon unverändert, durch die Hitze wird es in gewöhnliches Sauerstoffgas übergeführt, in welchem Zustande es auch nach erfolgter Abkühlung verharrt. Herr de la Rive muss diese Umwandlung durch die Annahme erklären, dass der in einzelne Atome zersplitterte Sauerstoff (das Ozon) in der Hitze wieder zu Molekülen gerinne, die Wärme also die Cohäsion der Sauerstoffatome hervorrufe. Sonst pflegt man der Wärme eine entgegengesetzte Wirkungsweise zuzuschreiben und anzunehmen, dass dieses Agens die Atome der Körper auseinander treibe.

3. Das Ozon riecht, das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht, jenes ist ein heftiges Gift, dieses eine unerlässlich nothwendige Bedingung zur Unterhaltung des thierischen Lebens. Wie diese grosse Verschiedenheit physiologischer Wirkungsweise aus einer blossen Verschiedenheit des mechanischen Zusammenhangszustandes der Sauerstoffatome hervorgeht, das fällt mir, ich gestehe es offen, sehr schwer zu begreifen.

4. Es ist Thatsache, dass dem Sauerstoff durch chemische Vergesellschaftung mit gewissen Substanzen die nämlichen oxydirenden Eigenschaften gegeben werden, welche das gewöhnliche Sauerstoffgas für sich allein unter dem Einflusse der Elektricität des Phosphors u. s. w. erlangt. Indem z. B. mit einem Aequivalent Stickoxyd (NO_2) zwei Aequivalente Sauerstoffgas sich verbinden, treten diese in einen Zustand chemischer Erregtheit ganz ähnlich demjenigen, in welchem sich das Ozon befindet.

Wie hat man sich nun im vorliegenden Falle die Ueberführung des passiven Sauerstoffes in activen nach der Hypothese des Herrn de la Rive zu erklären?

Wahrscheinlich muss man annehmen, dass NO_2 das mit ihm zusammentreffende gewöhnliche Sauerstoffgas demolekularisire, d. h. in den atomisirten Zustand versetze.

Herr Hunt stellte vor einigen Jahren über die Natur des Ozons eine Hypothese auf, welche genau das Gegenstück zu der des Genfer Physikers bildet.

Der amerikanische Physiker hält nämlich das gewöhnliche Sauerstoffgas für atomisirt, das Ozon dagegen für molekularisirt

und giebt sogar die Zahl der Sauerstoffatome an, welche in einem Ozonmolekül vorhanden sind.

Da Herr Hunt keine thatsächlichen Gründe irgend einer Art für diese Hypothese gegeben, so habe ich mir zu seiner Zeit erlaubt, sie eine müssige zu nennen und bemerkt, dass man mit dem gleichen Rechte von einer entgegengesetzten Ansicht ausgehen und behaupten könnte: das gewöhnliche Sauerstoffgas sei molekularisirter — und das Ozon atomisirter Sauerstoff.

Auch jetzt noch halte ich beide Hypothesen für gleichwerthig. So lange wir das Ozon nicht im reinen Zustande kennen und namentlich nichts Genaueres über dessen Cohärenzverhältnisse, spec. Gewicht u. s. w. wissen, dürfte es gerathen sein, alles Theoretisirens über die Ozonerzeugung sich zu enthalten, vor Allem aber der Aufstellung von Hypothesen, welche sich selbst wieder auf Hypothesen stützen, wie z. B. diejenige ist, welche die Existenz von Atomen voraussetzt.

Was mich selbst betrifft, so wage ich nicht, auch nur die entfernteste Vermuthung über die Ursache der eben so räthselhaften als merkwürdigen Eigenschaftsveränderung des Sauerstoffes auszusprechen. Das will ich jedoch nicht verhehlen, dass es mir noch nie zu Sinn gekommen ist, diese Ursache in mechanischen Zusammenhangsverhältnissen von Sauerstoffatomen zu suchen, was zu thun mir freilich schwer fallen müsste, da ich beschränkt oder vermessen genug bin, an der Richtigkeit der Dogmen unserer heutigen Atomistik zu zweifeln.

II.

Ueber die quantitative Bestimmung des Ozons.

Da das Ozon schon in der Kälte mit dem Silber zu Superoxyd sich verbindet, während das gewöhnliche Sauerstoffgas gleichgültig gegen dieses Metall sich verhält, so habe ich früher die in einem gegebenen Luftvolumen enthaltene Ozonmenge durch das Gewicht des Silbersuperoxydes zu bestimmen gesucht, welches diese Luft mit metallischem Silber lieferte.

Gaben z. B. 60 Liter künstlich ozonisirter Luft 100 Milligramme Superoxyd, so nahm ich an, dass jene 13 Milligramme Ozon enthalten haben, von der Voraussetzung ausgehend, dass letzteres nichts anderes als allotropisirter Sauerstoff sei.

Da diese Bestimmungsweise ausser ihrer Langwierigkeit noch andere Nachtheile mit sich führt, so bemühte ich mich, eine zweckmässigere Methode aufzufinden und ich glaube, dass mir diess gelungen ist. In neuerer Zeit bediene ich mich nämlich der Indigolösung anstatt des Silbers und vielfache Versuche haben mich überzeugt, dass dieses Mittel rasch zum Ziele führt und genaue Ergebnisse liefert; denn mit Hülfe der Indigolösung lässt sich der Ozongehalt einiger Liter Luft in wenigen Minuten bis zu einem kleinen Bruchtheile eines Milligrammes bestimmen, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Dieses Verfahren beruht auf dem Vermögen des Ozons, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau mit chlorähnlicher Energie zu zerstören, welches Vermögen das gewöhnliche Sauerstoffgas nicht besitzt, wie auch auf der Eigenschaft der Indigotinctur in kleinster Menge schon grosse Volumina Wasser zu bläuen. Zu unserem Zwecke ist vor allem eine genau titrirte Indigolösung erforderlich und ich finde es bequem, eine solche anzuwenden, von welcher 10 Grm. durch einen Milligramm Sauerstoff zerstört werden. Kaum wird nöthig sein zu bemerken, dass diese Probeflüssigkeit noch bis zur Undurchsichtigkeit blau gefärbt ist.

Um mir dieselbe zu bereiten, verfahre ich in folgender Weise: 100 Grm. Indigolösung (nach der Berzelius'schen Vorschrift dargestellt) werden mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt und nahezu bis zum Sieden erwärmt. In das erhitzte Gemisch giesse ich unter Schütteln in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung chlorsauren Kalis von bekanntem Salzgehalt (ein Procent) bis die Flüssigkeit braungelb geworden. Sind zur Zerstörung der Indigolösung z. B. 100 Milligrammen Chlorats angewendet worden, so nehme ich an, dass diese Wirkung (mittelbar wenigstens) von den in der verbrauchten Salzmenge enthaltenen 39 Milligrammen Sauerstoff hervorgebracht worden sei und somit ein Milligramm Sauerstoffgas $^{100}/_{39}$ Grm. der geprüften Indigotinktur zu zerstören vermöge.

Um nun diese Tinctur so zu titriren, dass genau 10 Grm. derselben durch ein Milligrm. Sauerstoff entbläut werden, vermische ich 100 Theile besagter Indigolösung mit 290 Theilen Wasser und bewahre die Probeflüssigkeit in gefüllten und verschlossenen Flaschen zum Gebrauche auf.

Soll die Menge des Ozons bestimmt werden, welches in der Luft eines z. B. 30 Liter fassenden Ballons enthalten und darin mit Hülfe des Phosphors möglichst reichlich erzeugt worden ist, so wäge ich 300 Grm. Probeflüssigkeit ab, hievon etwa die Hälfte in das ozonhaltige Gefäss giessend. Der verschlossene Ballon wird einige Minuten lang lebhaft geschüttelt, dann eine kleine Probe der Flüssigkeit herausgenommen, um zu sehen, ob diese entfärbt sei. Ist diess der Fall, so führe ich einen Streifen befeuchteten Jodkaliumpapiers in das Gefäss ein und, färbt sich derselbe noch blau, so giesst man weiter Indigolösung in den Ballon und verfährt wie vorhin angegeben. Nach einigen Operationen dieser Art wird alles Ozon verschwunden sein, was man an dem Weissbleiben des erwähnten Reagenspapiers erkennt, und in der Menge der hierbei zerstörten Indigolösung werden wir nun auch das Maass für das im Ballon vorhanden gewesene Ozon haben.

Sind z. B. 250 Grm. der Probeflüssigkeit entbläut worden, so wird das Gewicht des Ozons, welches diese Wirkung hervorgebracht, $^{250}/_{10} = 25$ Milligrm. betragen, wobei aber, wie man sieht, der ozonhaltigen Luft, welche durch die 250 Grm. verbrauchter Indigolösung verdrängt worden, keine Rechnung getragen ist.

Beträgt das auf die Temperatur von 0° und den Barometerstand von 76 Centimeter zurückgeführte Volumen der geprüften Luft 30 Liter und das Gewicht des darin gefundenen Ozons 30 Milligramme, so enthält diese Luft $^1/_{1298}$ Ozon, da unter den angegebenen Umständen ein Liter atmosph. Luft 1298 Milligramme wiegt und auf dieses Luftquantum ein Milligrm. Ozon kommt.

Meine neuen Versuche haben dargethan, dass atmosph. Luft durch Phosphor leicht bis zu $^1/_{1300}$ ozonisirt werden kann, und würde auf den Phosphor das Ozon nicht so energisch oxydirend einwirken, so liesse sich ein noch viel höherer Grad von Ozonisation erreichen. Ist aber einmal die atmosph. Luft bis zu etwa einem Dreizehnhundertel mit Ozon beladen, so scheint die Erzeugung dieses Körpers dem Verbrauche desselben nahezu gleich zu sein und tritt leicht die Entzündung des ozonerzeugenden Phosphors ein in Folge der lebhaften Oxydation, welche derselbe durch den von ihm allotropisirten Sauerstoff erleidet.

Schon oft habe ich die so grosse Aehnlichkeit hervorgehoben, welche zwischen den Wirkungen des Chlors und Ozons besteht; eine solche zeigt sich auch darin, dass dieses wie jenes schon bei gewöhnlicher Temperatur sich rasch mit dem Phosphor verbindet. Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass dieser Körper im reinen Ozongas wie im Chlor schon in der Kälte sich schnell entzünden würde.

Da, wie bereits erwähnt, meine titrirte Indigolösung noch bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut ist, so lässt sie sich noch stark verdünnen, um immer noch auffallend gefärbt zu erscheinen. Ich gebrauche daher noch zwei andere verdünntere Probeflüssigkeiten, die so titrirt sind, dass 10 Grm. der einen durch $^1/_{10}$ Milligrm. Sauerstoff und 10 Grm. der andern Flüssigkeit durch $^1/_{100}$ Milligrm. Sauerstoff entbläut werden.

Man sieht leicht ein, dass mit Hülfe dieser gefärbten Flüssigkeiten noch kleine Bruchtheile eines Milligramms Ozon: der zehnte, hundertste, zweihundertste, ja wenn nöthig selbst noch der vierhundertste Theil eines Milligrammes sich bestimmen lassen. Diese so stark verdünnten Indigolösungen wende ich an, wenn es sich darum handelt, kleinere und sehr schwach mit Ozon beladene Luftvolumina auf dieses Agens zu prüfen.

Schüttle ich z. B. ein Liter schwach ozonisirter Luft mit meiner titrirten Indigolösung und werden von dieser hierbei fünf Gramme völlig entbläut, so folgt hieraus, dass in dieser Luft $^1/_{200}$ Milligramm Ozon vorhanden gewesen sei.

Da $2^1/_2$ Grm. dieser Probeflüssigkeit immer noch ein merkliches Volumen hat und deutlich blau gefärbt erscheint, und die Entbläuung derselben durch $^1/_{400}$ Milligramm Ozon bewerkstelligt wird, so begreift man, dass noch der zweihundert millionste Theil eines Pfundes Ozon nachgewiesen werden kann und erhellt ferner hieraus, dass die Indigolösung eins der empfindlichsten Ozonreagentien ist, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben. Dieser so ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen lassen sich auch vermittelst des gelösten Indigoblaues eine Reihe das Ozon betreffende Thatsachen ermitteln, zu deren Kenntniss wir ohne diesen Farbstoff wohl nicht gelangen könnten.

So z. B. habe ich gefunden, dass 500,000fach mit atmosph. Luft verdünntes Ozon noch ganz deutlich riecht. Vermochte z. B. ein Liter künstlich ozonisirter atmosph. Luft noch $2^1/_2$

Grm. meiner schwächsten Indigolösung zu entfärben, so musste diese Luft $^1/_{400}$ Milligrm. Ozon, folglich $^1/_{1298 \times 400} = ^1/_{519200}$ enthalten und ich finde, dass eine solche Luft noch ganz deutlich riecht. Dieser Umstand macht es wahrscheinlich, dass der bezeichnete Verdünnungsgrad noch ziemlich weit von der Grenze der Riechbarkeit entfernt ist und man wird wohl desshalb nicht zu weit gehen, wenn man annimmt, dass noch ein Milliontel Ozon durch die Nase in der atmosph. Luft erkannt werden kann. Diese Angaben zeigen, dass das reine Ozon eine intensiv riechende Substanz sein muss und lassen begreifen, dass atmosph. Luft, die nur $^1/_{300}$ dieser Materie enthält, noch einen so starken Geruch besitzt.

III.

Ueber die mittelbare Bleichkraft des Quecksilbers.

Es ist unlängst von mir gezeigt worden, dass das Quecksilber die Fähigkeit besitzt, das gewöhnliche Sauerstoffgas so zu erregen, dass es frische Guajactinctur bläut, Jodzink zersetzt u. s. w., überhaupt Oxydationswirkungen hervorbringt, ähnlich denen, welche das Ozon veranlasst.

Da letzteres bekanntlich die organischen Farbstoffe zerstört, so lag die Vermuthung nahe, dass diess auch der unter den erregenden Einfluss des Quecksilbers gestellte Sauerstoff thun werde, und, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, verhält sich die Sache in Wirklichkeit so.

Schüttelt man in einer etwas geräumigen sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche 200 Grm. Quecksilber mit etwa 10 Grm. Wasser, durch Indigolösung oder ein indigoschwefelsaures Alkali noch deutlich gebläut, nur kurze Zeit lebhaft zusammen, so erscheint es gerade so entfärbt, als ob dasselbe mit Ozon, Chlor, oxygenirtem Terpenthinöl u. s. w. behandelt worden wäre. Erhöhung der Temperatur beschleunigt diese Farbenzerstörung.

In ähnlicher Weise lässt sich auch durch Cochenille oder Campeschenholz etwas geröthetes, durch Lackmustinctur gebläutes Wasser entfärben, woraus zu schliessen sein dürfte, dass das mit Quecksilber in Berührung gesetzte Sauerstoffgas die meisten, wo nicht alle blauen und rothen organischen Farbstoffe zu zerstören vermag. Dass Indigolösung u. s. w., mit Phosphor und

Sauerstoffgas geschüttelt, entfärbt werde, ist neulich von mir umständlichst erwähnt worden; wir dürfen daher sagen, dass das Quecksilber (nur in viel schwächerem Grade) wie der Phosphor auf die Pflanzenfarben wirke, d. h. beide Körper, ähnlich so vielen unorganischen und organischen Materien, ein mittelbares Bleichvermögen besitzen.

Wären Platin, Gold und Silber bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Körper, so würden beim Schütteln derselben mit Sauerstoffgas und wässrigen Lösungen organischer Farbstoffe letztere ebenfalls zerstört werden.

Schon vor Jahren gab ich an, dass feuchtes, durch Indigolösung gefärbtes Papier da, wo es von frischem Platinschwamm berührt wird, sich im Laufe von 24 Stunden bleiche.

IV.

Ueber die mittelbare Bleichkraft des Stibäthyls.

Voriges Jahr stellten Herr Löwig und ich im Züricher Laboratorium einige Versuche mit Stibäthyl an in der Absicht, dessen Bleichkraft zu prüfen, und es ergab sich, dass diese merkwürdige Verbindung noch energischer als selbst der Phosphor die Indigolösung zerstörte. Wir führten eine kleine Menge Stibäthyl in verhältnissmässig viel Indigotinctur ein, schüttelten das Ganze mit atmosph. Luft zusammen und fanden, dass unter diesen Umständen der Farbstoff in wenigen Secunden zerstört war.

Das Stibmethyl, Kokodyl und andere Verbindungen ähnlicher Art werden ohne Zweifel wie das Stibäthyl wirken. Diese Materien sind bekanntlich so leicht oxydirbar, dass sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in atmosph. Luft entzünden; und man darf sie daher für noch kräftigere Sauerstofferreger als den Phosphor selbst ansehen und eben hievon auch ihr so grosses mittelbares Bleichvermögen ableiten.

V.

Ueber den Einfluss einiger Salze auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffgases.

1. Eisenoxydulsalze. Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Eisenfeile mit einer wässrigen Lösung vollkommen oxydfreien schwefelsauren oder salzsauren Eisenoxyduls und

Sauerstoffgas oder atmosph. Luft zusammen, so bildet sich ziemlich rasch sich ausscheidendes Eisenoxyd, viel rascher, als diess beim Schütteln des gleichen Metalls mit reinem Wasser und Sauerstoffgas geschieht, wobei noch zu bemerken ist, dass unter sonst gleichen Umständen die Oxydation des Eisens um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur der Salzlösung ist, so dass beim Siedepunkt derselben in kurzer Zeit verhältnissmässig viel Eisenoxyd sich bildet.

Bei dieser Oxydation des Eisens erleidet die Salzlösung keine Veränderung, woraus zu erhellen scheint, dass das Oxydulsalz keine andere Rolle als diejenige eines Sauerstofferregers spiele.

Da die Lösungen der Eisenoxydulsalze bekanntlich schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von Oxydsalzen und wir ferner wissen, dass das dritte Sauerstoffaequivalent des Eisenoxydes im chemisch erregten Zustande sich befindet und dessbalb viele metallische Substanzen, namentlich aber das Eisen, durch Eisenoxydsalzlösungen unter Bildung von Oxydulsalzen oxydirt werden, so möchte man geneigt sein anzunehmen: die erwähnte rasche Oxydation des Eisens finde so statt, dass erst das Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt werde und letzteres dann den erregten Theil seines Sauerstoffes an das metallische Eisen abtrete.

Allein die Thatsache, dass die Menge des unter den erwähnten Umständen sich bildenden Oxydes viel grösser ist, als die Menge des Oxydes, welche sich in gleicher Zeit beim Schütteln der Eisenoxydulsalzlösung mit Sauerstoffgas bei Abwesenheit der Eisenfeile erzeugt, scheint zu beweisen, dass der Vorgang ein anderer als der vorhin erwähnte sei, d. h. dass noch ein anderer erregender Einfluss als derjenige des Oxydulsalzes mitwirke.

Das Eisen selbst dürfte dabei eine thätige Rolle spielen, und möglich ist es, dass alles mit Oxydulsalzlösung und Eisen in Berührung stehende Sauerstoffgas, welches in unserem Versuche zur Bildung des Eisenoxydes verwendet wird, unmittelbar an das Metall tritt, ohne vorher auch nur theilweise mit dem Oxydulsalze sich verbunden zu haben.

2. Jodzink. Zinkfeile mit blossem Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt oxydirt sich nur langsam, wird aber dem Wasser Jodzink beigefügt, so erfolgt unter sonst gleichen Umständen die

Oxydation des besagten Metalls verhältnissmässig sehr rasch und zwar um so schneller, je höher die Temperatur. Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass hierbei das Zinksalz unverändert bleibt, Erwähnung verdient aber die Thatsache, dass die Jodzinklösung, nachdem man sie erst mehrere Minuten lang mit Metall und Sauerstoff geschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen hat, deutlich gelb gefärbt erscheint, was von freiem Jod herrührt, wie man sich leicht hievon mit Hülfe des Stärkekleisters überzeugen kann. Kaum brauche ich zu sagen, dass bei wieder holtem Schütteln der Flüssigkeit mit der Zinkfeile diese Färbung wieder verschwindet.

Diese Jodausscheidung giebt der Vermuthung Raum, dass das in unserem Versuch auftretende Zinkoxyd nicht durch unmittelbare Oxydation des dabei angewendeten Zinkes, sondern aus dem Jodzink entstehe, dadurch nämlich, dass der unter den erwähnten Umständen erregte Sauerstoff mit dem Zinke des Jodzinkes sich vereiniget unter Abscheidung von Jod.

Beim Schütteln verbände sich dieses Jod sofort wieder mit dem vorhandenen Zink zu Jodzink, von welchem Salz also immer wieder eben so viel gebildet, als hievon von dem erregten Sauerstoff zerlegt würde, so dass es also den Anschein haben müsste, als ob das gelöste Jodsalz keine Veränderung erleide und das metallische Zink unmittelbar von dem anwesenden Sauerstoff oxydirt werde.

Da ich die sogenannten einfachen Salzbilder gemäss der ältern Lehre für Superoxyde noch nicht isolirter Radikale: des Muriums, Bromiums und Jodiums und die Chlor-, Brom- und Jodmetalle für Verbindnngen von Muriumoxyd (die wasserfreie Salzsäure der ältern Chemiker) u. s. w. mit Metalloxyden ansehe, so muss ich natürlich den Vorgang in anderer als der erwähnten Weise erklären.

Jodzink ist nach dieser Ansicht Jodiumoxyd + Zinkoxyd; ersteres wird in unserem Versuch zu Jodiumsuperoxyd (Jod) oxydirt und das Zinkoxyd nicht gebildet, sondern ausgeschieden. Das Jodiumsuperoxyd mit dem vorhandenen metallischen Zink zusammentreffend giebt an dieses seinen erregten Sauerstoff ab, um wieder Jodzink zu bilden.

Das Jodiumoxydhydrat (Jodwasserstoffsäure) und Eisenoxydulhydrat sind ziemlich kräftige Sauerstofferreger und wandeln sich

deshalb schon in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoffgas jenes] in Jodiumsuperoxyd, dieses in Eisenoxyd um; und wie das Eisenoxydul noch im Salzzustande erregend auf den Sauerstoff wirkt, so in einigen Fällen auch das an andere Metalloxyde gebundene Jodiumoxyd. Das Eine z. B. als Eisenoxydulsulphat, das Andere als Jodzink. Nach meinen Erfahrungen wird eine farblose Lösung des letztern Salzes in Berührung mit Sauerstoff allmählich gelb, äusserst langsam in der Dunkelheit, viel rascher aber im Sonnenlicht, welche Färbung von frei gewordenem Jod herrührt.

Dass unter den gleichen Umständen in einer Eisenoxydullösung sich Eisenoxyd (Eisenoxydsalz) erzeugt, ist wohl bekannt.

Anwesenheit von metallischem Eisen in der Eisenlösung, Anwesenheit von metallischem Zink in der Jodzinklösung befördert die Bildung von Eisen- und Zinkoxyd, wie ich anzunehmen geneigt bin, zum Theil in Folge eines erregenden Einflusses, den die genannten Metalle selbst auf das mit ihnen in Berührung gesetzte gewöhnliche Sauerstoffgas ausüben.

VI.

Ueber Eisenoxydsalze.

Lösungen säuerlicher Eisenoxydsalze, z. B. des salzsauren, schwefelsauren und salpetersauren Eisenoxydes werden bekanntlich beim Vermischen mit einer gehörigen Menge Wassers farblos. So beschaffene Flüssigkeiten (wie natürlich auch die concentrirten Lösungen) färben sich bei Zusatz wässriger schwefliger Säure braunroth, entfärben sich aber nach und nach von selbst wieder, rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte.

Ich finde, dass mit der genannten Säure noch $^1/_{10000}$ Salzes in einer Lösung deutlich sich erkennen lässt, weshalb man dieselbe als Reagens auf Eisenoxydsalze anwenden könnte.

Giesst man z. B. auf Eisenvitriolkrystalle concentrirte schweflige Säure, so färbt sich diese augenblicklich braungelb, falls jene auch nur kleine Mengen Eisenoxydsalzes enthalten, während sie bei vollkommener Reinheit des Oxydulsalzes farblos bleibt. Die durch schweflige Säure gefärbten Eisenoxydsalzlösungen werden durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure augenblicklich wieder farblos,

eben so durch Schütteln mit fein zertheiltem Zink, Zinn, Blei, Eisen, Kupfer, ja selbst Silber.

Da letztere Reactionen auf eine Ueberführung der Oxydsalze in Oxydulsalze beruhen, so kann damit bequem die reducirende Wirkung der erwähnten Metalle auf die Eisenoxydsalze oder das oxydirende Vermögen der letztern augenscheinlich gemacht werden.

Aehnlich der schwefligen Säure wirken auch die arsenige Säure, Weinsäure, Zitronensäure u. a. m. auf die farblosen Eisenoxydsalzlösungen ein, und eben so färben sich Weingeist und Holzgeist beim Vermischen mit solchen Lösungen gelb, oder was das Gleiche ist, färben sich gleiche Volumina Weingeist und Wasser durch gleiche Mengen einer concentrirten Eisenoxydsalzlösung, z. B. Eisenchlorid, verschieden stark, Weingeist (oder Holzgeist) viel stärker als Wasser. Eine dicke farblose Lösung arabischen Gummis lieferte mit einer farblosen Eisenoxydlösung ebenfalls ein noch deutlich gelb gefärbtes Gemisch.

Worauf alle diese Färbungen beruhen, weiss ich nicht zu sagen. Es mögen sich unter den erwähnten Umständen schwefligsaure, arsenigsaure u. s. w. Eisenoxydsalze bilden und von diesen zunächst die gelbe Färbung herrühren.

Dass Eisenoxydhydrat mit wässriger schwefliger Säure eine anfänglich braunroth aussehende Flüssigkeit liefert, ist bekannt und ich finde, dass diese Färbung durch einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w., wie auch durch Schütteln mit den oben erwähnten Metallen wieder zum Verschwinden gebracht wird.

Aber warum ist selbst eine sehr verdünnte Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd u. s. w. noch so stark gefärbt? Für die Beantwortung dieser Frage dürfte der Umstand beachtenswerth sein, dass alle die unsere Eisenoxydsalzlösungen färbenden Substanzen oxydirbare Materien sind, welche die Oxydsalze allmählich in Oxydulsalze verwandeln und als Sauerstofferreger wirken, wie diess meine vorjährigen Versuche gezeigt haben.

Sollte die von ihnen verursachte Färbung etwa von einem erregenden Einfluss herrühren, den sie auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausüben, mit dem sie chemisch

vergesellschaftet werden, d. h. sollten sie die Färbung in gleicher Weise veranlassen, wie diess die Wärme thut?

VII.

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen Jodmetallen.

Wässrige schweflige Säure mit Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink, Jodeisen zusammengebracht, färbt sich sofort stark gelb, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Hitze oder bei Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder verschwindet. Eben so werden Jodkaliumkrystalle u. s. w. in gasförmiger schwefliger Säure gelb, entfärben sich aber in der Luft von selbst wieder. Worauf diese Reaction beruht, weiss ich nicht anzugeben.

LII.

Ueber die Eigenschaften des Schwefels.

Von

Ch. Sainte-Claire Deville.

(*Compt. rend. XXXIV.* 14, 534.)

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. — In der Sitzung der Akademie vom 17. Januar des Jahres 1848 lehrte ich eine Varietät von Schwefel kennen, welche in Schwefelkohlenstoff, bekanntlich dem besten Lösungsmittel des gewöhnlichen Schwefels, unlöslich ist. Seit dieser Zeit haben Fordos und Gélis*) dieselbe Varietät durch andere Verfahrungsweisen dargestellt.

Die jetzt mitzutheilenden Untersuchungen bestätigen eben sowohl die Genauigkeit meiner frühern Zahlen, als auch meine Muthmaassung, dass diese Modification von einer Erhärtung herrührt, welche der schmelzende oder dampfförmige Körper bei

*) S. d. Journ. LIII, 102.

der Berührung mit einer Flüssigkeit oder einem kalten Körper erleidet. Die kleinen kugeligen Bläschen, aus denen er besteht, zeigen unterm Mikroskop keine Spur von Krystallisation und sind wahrscheinlich hohl. Diess erklärt die ausserordentliche Zartheit dieses Schwefels und die grosse Schwierigkeit, seine Dichte nach den gewöhnlichen Verfahren zu bestimmen. Die bisher erhaltenen Zahlen, sowohl nach der Methode mittelst eines Fläschchens, als auch bei Anwendung von Regnault's Volumenometers, weichen noch zu sehr von einander ab, um sie mittheilen zu können.

Diese Modification des Schwefels ist bei der gewöhnlichen Temperatur vollkommen beständig. Proben, welche ich 1847 dargestellt, bieten bei der Untersuchung unter dem Mikroskop genau dasselbe Ansehen dar, wie die, welche ich kürzlich erhalten habe. Keine Spur von Krystallisation ist an ihnen entwickelt. Bei der Behandlung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff verlieren sie nur eine unbestimmbare Menge von ihrem Gewicht.

Dieser Schwefel ist nicht nur in kaltem Schwefelkohlenstoff unlöslich, sondern auch in kochendem. Wenn er aber eine hinreichende Zeit dem Dampfe des kochenden Wassers ausgesetzt wird, so verwandelt er sich bei dieser Temperatur und noch darunter vollkommen, ohne dass er seinen festen Zustand verliert. Der undurchsichtige und flockige Schwefel wird körnig und durchsichtig, nimmt ein viel geringeres Volumen ein, lässt sich leicht mit Wasser benetzen, erhält die Dichte des oktaedrischen Schwefels 2,07 und löst sich ohne Rückstand in Schwefelkohlenstoff. *)

Unterm Mikroskop zeigt er undeutliche Rudimente von Oktaedern. Das Nicol'sche Prisma zeigt übrigens genügend seine krystallinische Structur.

Dieser in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel löst sich aber sehr beträchtlich in Chloroform, Aether, aber vorzüglich in absolutem Alkohol. Die heiss gesättigten Flüssigkeiten scheiden

*) Wegen dieser Eigenschaft, sich unter 100° in löslichen oktaedrischen Schwefel zu verwandeln, schloss Brame mit Unrecht, dass es eine Täuschung sei, wenn man die Existenz eines in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefels annehme.

den Schwefel in der Gestalt kleiner, sehr verlängerter, vollkommener, durchsichtiger und kaum gefärbter Prismen ab. In dem Maasse, als die Temperatur der Flüssigkeit sich erniedrigt, werden ihre anfangs sehr einfachen Formen complicirter, ihre Oberfläche bedeckt sich mit kleinen sehr mannichfaltige Combinationen enthaltenden Krystallen, welche jedenfalls vom Oktaeder ableitbar sind, und deren unter sich stets parallele Axen in ihrer Lage eine gewisse Beziehung zu der Axe der Prismen zu haben scheinen. Zuletzt zeigen sich die einfachen Oktaeder, welche die gewöhnlichen Abstumpfungen haben, isolirt, und erscheinen schliesslich oft ganz allein, wenn die Flüssigkeit die umgebende Temperatur erreicht hat.

Diese zuerst bei dem blasenartigen Schwefel beobachtete Thatsache, habe ich bei allen andern Varietäten des Schwefels bestätigt gefunden; natürliche Oktaeder, aus Schwefelkohlenstoff erhaltne Oktaeder, Prismen durch Schmelzen, natürlicher amorpher Schwefel, älterer oder verhärteter Schwefel, aus einer Auflösung von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol kalt gefällter Schwefel, gaben kleine seidenglänzende Prismen, welche den vorigen ganz ähnlich waren.

Diese Krystalle haben unglücklicher Weise zu kleine Dimensionen um auf weniger als $^1/_2{}^0$ ihrer Winkel gemessen werden zu können. Nichtsdestoweniger brachte ich diejenigen, welche am schönsten ausgebildet waren und mir am einfachsten schienen, unter das Goniometer und ich erhielt für die auf den Kanten des Prisma's perpendikuläre Zone die folgenden Winkel: $Pn = 135^0$ ohngefähr, $nn = 90^0$ ohngefähr, $nP = 135^0$ ohngefähr.

Man sieht, dass diese Winkel mit den von Mitscherlich für das durch Schmelzen erhaltene schiefe Prisma (Annal. de chim. et de Phys. 2e ser. XXIV. Fig. 8) angenommenen, bis auf einige Minuten zusammenfallen. Wird durch Rechnung diese Zone vervollständigt, so findet man

$$Pn = 135^0\,9', \quad nn = 90^0\,18', \quad nP = 134^0\,33'.$$

Andererseits entfernen sich diese Winkel sehr wenig von einer krystallinischen Form, welche man berechnen kann, wenn man von den von Mitscherlich beobachteten Winkeln des natürlichen Oktaeders ausgeht. (Fig. 2 u. 6 der angezogenen Abhandlung). Wird die Fläche r unterdrückt und werden die Flächen P des Oktaeders durch die Flächen m m des Prisma's,

welches auf seinen Kanten aufsitzt, ersetzt, so erhält man die folgende Reihe:

$$ms = 135^{0}4' \; ss' = 89{,}52, \; sn = 135^{0}4'.$$

Da die Flächen m m bei meinen Krystallen eine sehr deutliche Zuschärfung zeigen, so würden diese Krystalle je nachdem der Winkel dieser Flächen mit der Fläche P gleich 90^{0} oder $94^{0}5'$ ist, zum graden rhomboidalen oder zum schiefen rhomboidalen Prisma gehören. *)

Da dieser Winkel wegen der Kleinheit der bisher erhaltenen Krystalle nicht messbar ist und die Flächen t, t nicht vorzukommen scheinen, so bleibt die Frage bis jetzt unentschieden.

Ein physikalisches Verhalten, welches diesen Punkt aufzuklären vermöchte, wäre eine von selbst eintretende Molekularwirkung analog derjenigen, welche die durch Schmelzen erhaltenen Prismen bei ihrer Umwandlung in Oktaeder undurchsichtig macht. Aber hierüber lag noch nichts Bestimmtes vor; einige kleine, unterm Mikroskop betrachtete Prismen zeigten wohl ein derartiges Undurchsichtigwerden und schienen sich in zahlreiche Blättchen, wie der erhitzte Arragonit zu theilen; viele andere hingegen, welche seit mehr als vierzehn Tage bereitet waren, haben ihre ganze Durchsichtigkeit erhalten.

Ein letztes characteristisches Merkmal, die Dichte, wird in dieser Hinsicht nicht trügen, ich werde sofort darauf zurückkommen, wenn ich eine hinreichende Menge gut ausgesuchter Substanz erhalten habe.

---

*) Schon Pasteur (Annal. de chim. et de Phys. 3e sér., XXIII, p. 273) hat zwischen den beiden Formen des Schwefels eine derartige Aehnlichkeit beobachtet, allein seine Berechnungen bezogen sich auf eine andere Zone als die, welche ich hier untersucht habe.

LIII.

Ueber den Dimorphismus und die Umänderungen des Schwefels.

Von

Ch. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. XXXIV, 15,561.)

In der vorstehenden Abhandlung theilte ich kürzlich der Academie mit, dass der in gewissen Flüssigkeiten gelöste Schwefel bald in Prismen, bald in Oktaedern zu krystallisiren scheine. Ich drückte gleichzeitig die Zweifel aus, welche über die Frage herrschen könnten, ob diese Prismen zum schiefen rhomboidalen oder zum graden rhomboidalen Systeme gehören. Neue Versuche veranlassen mich die erste Ansicht anzunehmen.

Ich habe vorzüglich Auflösungen von Schwefel in Benzol angewandt, welches nach Payen's Angabe ein kräftiges Lösungsmittel für diesen Körper ist; diese Flüssigkeit, welche schon bei 86° siedet, gestattete die Erscheinung in einer grösseren Ausdehnung zu beobachten.

Fast gesättigte Auflösungen der siedenden Flüssigkeiten boten beim hinlänglich langsamen Erkalten folgende Umstände dar: Zwischen 80 und 75° scheiden sich Prismen gleichzeitig mit einigen Oktaedern aus; während aber diese ihre Durchsichtigkeit bewahren, werden die Prismen fast sogleich undurchsichtig. Diese sehr abgeplatteten und irisirenden blätterähnlichen Prismen gehen langsam durch die Flüssigkeit, in welcher sie schweben. Aber in dem Maasse als sich ihre Zahl vermehrt und die Temperatur der Flüssigkeit sich vermindert, findet ihre Umwandlung langsamer statt und die zuletzt abgeschiedenen bewahren oft lange Zeit ihre Durchsichtigkeit. Wenn man sie berührt, geschieht die Umwandlung fast unmittelbar.

Wenn man diese Prismen während ihrer Umwandlung mit der Loupe betrachtet, so sieht man, dass sich anfangs in ihrem Centrum ein undurchsichtiger Punkt bildet; in diesem Augenblick verliert die Oberfläche des Krystalls ihre Glätte und ihren Perlmutterglanz; sie erscheint gefurcht parallel den Spaltungsflächen

und es bilden sich eine Menge kleiner Oktaeder, welche in ihrer Lage ein deutlich symmetrisches Verhältniss zu der Axe des Prisma's zeigen. Dieses ist bald gänzlich mit kleinen Rauhigkeiten bedeckt, welche unter dem Mikroskope als oktaedrische Zuspitzungen erscheinen.

Während dieser Umwandlung der Masse im Innern der Prismen, scheinen diese Wärme zu entwickeln, deren Gegenwart durch einen aufsteigenden Strom erkannt wird, welcher von ihrer Oberfläche ausgeht und die Flüssigkeit durchschreitet. Diese Strömung war vor dem Absatz der ersten Krystalle nicht bemerkbar und sie hört fast vollständig auf, sobald die Umwandlung beendet ist.

Die Temperatur, innerhalb welcher die Prismen sich abzuscheiden anfangen und ihre Umwandlung beenden, variirt von 80° ohngefähr bis zu 23 und 24°, je nach dem Zustand der Concentration der Flüssigkeit. Die beschriebenen Erscheinungen geschehen bei um so höheren Temperaturen, je concentrirter die Auflösungen sind; wenn sie wenig concentrirt sind, so scheiden sich die Prismen noch reichlich bei 26 oder 27° ab; aber unter 22° habe ich aus meinen Flüssigkeiten niemals etwas anderes als Oktaeder fallen sehen, welche theils die gewöhnliche Form hatten theils keilförmig und so verlängert, parallel der einen der horizontalen Axen waren, dass sie sehr dünnen Nadeln glichen. Es sind dies die sehr kleinen Nadeln, welche ich anfangs mit den Prismen verwechselt hatte, die mich auf den Gedanken brachten, dass gewisse dieser Prismen nicht die Umänderung erleiden, welche sie undurchsichtig macht. Kleine, sehr deutliche, unveränderliche Krystalle, welche ich aus dem Benzol und andere, welche Payen aus dem Aether erhalten hatte, und mir gefälligst mittheilte, hatten den Winkel von 106° 38′, welcher für die Flächen bb′ des Oktaeders nach der Bezeichnung von Dufrénoy characteristisch ist.

Die oben angeführten Thatsachen und die in meiner früheren Abhandlung angegebenen Winkel der Prismen, lassen, glaube ich, keinen Zweifel über die Gewissheit des Dimorphismus des Schwefels unter solchen Bedingungen, welche von allen bis jetzt beobachteten verschieden sind. Aus diesen und den früheren Versuchen, über die Umwandlung des unlöslichen Schwefels unter

100° in oktaedrischen,*) scheint die Annahme gestattet, dass der Schwefel zwischen 22 und 110° allmählich zweimal aus der oktaedrischen Form in die prismatische übergehe und zwischen diesen Formen, welchen verschiedene Dichtigkeiten entsprechen oder welche verschiedene Mengen gebundener Wärme enthalten, schwanken. Aber die eine der Formen ist unbeständig, und strebt bei Zunahme oder Abnahme der Temperatur zu zerfallen und die andere hervorzubringen.

Es schien nicht unwichtig zu sein zu untersuchen, ob der Schwefel in der Periode seines feurigflüssigen Zustandes nicht irgend einen Umstand zeigte, welchen man mit den von uns angegebnen vergleichen könnte. Zu diesem Zwecke erhitzte ich ohngefähr 1 Kilogrm. Schwefel längere Zeit in einem Oelbade über 300°; in der Mitte der Masse befand sich ein Thermometer mit sehr kleinem Behälter und ich beobachtete nach einem Secundenzähler die Geschwindigkeit der Erkaltung in der Luft.

Die folgende Tabelle giebt aus dem Mittel dreier Versuche die Zahl von Secunden, welche verflossen, während die Masse sich um 5° abkühlte, bei der umgebenden Temperatur von 10°.

Temperaturen	Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° entspricht	Temperaturen	Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° entspricht
Von 290 auf 280°	39″	Von 170 auf 165°	59″
280 „ 270	40	165 „ 160	47
270 „ 260	45	160 „ 155	78
260 „ 250	52	155 „ 150	104
250 „ 240	54	150 „ 145	125
240 „ 230	56	145 „ 140	77
230 „ 220	57	140 „ 135	70
220 „ 210	58	135 „ 130	75
210 „ 200	65	130 „ 125	80
200 „ 190	72	125 „ 120	84
190 „ 180	76	120 „ 115	91
180 „ 175	79	115 „ 110	111
175 „ 170	68		

Ein Blick auf diese Zahlen beweist, dass der Gang der Erkaltung nicht einfach ist, und wenigstens zwei auffallende Punkte

*) Hat dieser Versuch eine Beziehung zu dem bekannten von Regnault, welcher zeigte, dass unter 100° erhitzter weicher Schwefel schnell auf 110° steigt? Nach meinen Versuchen kann der weiche Schwefel bis 35% unlöslichen Schwefel enthalten.

in der Kurve, welche dieselbe darstellt, zu beobachten sind. Wollte man die Resultate aller dieser Beobachtungen zusammenfassen, so könnte man vielleicht schliessen, dass der Schwefel von den höchsten bis zu den niedrigsten Temperaturen durch mehr oder weniger beständige Gleichgewichtszustände geht, in welche seine Molecüle wechselsweise einander näher oder entfernter gerückt sind.

In dieser Abhandlung habe ich die Bedingungen, welche die Bildung des amorphen unlöslichen Schwefels oder die der kleinen Oktaeder durch feurigen Fluss, wie sie zuerst Brame erhielt, bestimmen, unberücksichtigt gelassen. Ich glaube dass diese anormalen Erscheinungen nur die Wirkungen von Ueberschmelzung sind, welche eine ungleiche Vertheilung von Wärme veranlassen; ein Theil der Masse bleibt bei einer Temperatur, bei welcher sie fest wird, flüssig oder weich, während ein anderer Theil mit einer Form erstarrt, welche eine geringere Wärmemenge*) zulässt.

LIV.

Neue Methode Zinnoxyd zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxyd zu verbinden.

Von

J. Löwenthal.

Bemüht, eine einfache und sichere Methode festzustellen, zur Auffindung kleiner Mengen von Zinnchlorid im Zinnchlorür,

*) Diess fordert für den amorphen, unlöslichen Schwefel die grösste Dichtigkeit; meine Versuche mit dem Volumenometer Regnault's würden dies auch zeigen; einige Ungewissheiten, welche von der ausserordentlichen Zertheilung der Substanz abhängen (ein Ballon von 250 c. c. kann nur 45 Grammen fassen), gestatten noch nicht genaue Zahlen anzugeben.

fand ich, dass die schwefelsauren Alkalien die Eigenschaft besitzen, das Zinnchlorid zu zersetzen und aus seiner wässrigen Lösung Zinnoxydhydrat zu fällen, während sie, bei Abschluss der atmosphärischen Luft, ohne alle Wirkung auf das Zinnchlorür sind.

Diese neue Thatsache bot mir nun nicht allein ein ganz geeignetes Mittel zu dem vorgenannten Zwecke, sondern ich fand auch bei weiterer Nachforschung, dass sie sowohl zu manchen quantitativen analytischen Scheidungen, wie zu verschiedenen Operationen in der Färberei u. s. w. eine sehr geeignete Grundlage abgebe.

Um mich zunächst zu überzeugen, dass es wirklich das schwefelsaure Alkali und nicht etwa das ihm zur Auflösung dienende Wasser sei, welches die Zersetzung bewirkt, stellte ich folgende Versuche an:

1) Ein Gramm wasserfreies Zinnchlorid wurde in 100 C. C. kaltem Wasser gelöst und die Auflösung sich selbst überlassen; sie blieb 2 bis 3 Stunden lang klar, dann fing sie an zu opalisiren. Die vollständige Zersetzung aber war erst nach 6 — 8 Tagen beendigt.

2) Ein Gramm wasserfreies Zinnchlorid in 60 C. C. kaltem Wasser gelöst, fing erst nach 36 Stunden an schwach zu opalisiren. Die Trübung vermehrte sich äusserst langsam, war nach einigen Tagen noch ganz unerheblich und erst nach Wochen erschien die Flüssigkeit etwas milchig.

Nachdem so das Verhältniss zwischen Zinnchlorid und Wasser festgestellt war, welches angewendet werden konnte, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, stellte ich zunächst folgende Versuche an, um über die Erscheinungen der fraglichen Reaction ganz in's Klare zu kommen:

a. 0,5 Gramm Zinnchlorid wurde mit 30 .C C. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (18 °C.) vermischt, in welchem 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Der Niederschlag bildete sich sogleich.

Diesen wie die folgenden Versuche stellte ich in der Art an, dass ich das wasserfreie Chlorid erst mit 9 Theilen Wasser mischte und diese Lösung alsdann anwendete. Das in derselben schon vorhandene Wasser wurde in Rechnung gebracht.

b. Der in a beschriebene Versuch wurde mit der Abän-

derung angestellt, dass dem Zinnchlorid 0,125 Grm. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zugesetzt wurde. — Die Flüssigkeit wurde anfangs opalisirend, rasch trübe, und nach Verlauf einer Minute schien die Zersetzung beendigt.

c. Bei Zusatz von 0,25 Salzsäure trat dieser Zeitpunkt erst nach 3 Minuten, bei Zusatz von 0,375 Salzsäure nach 10 Minuten, bei Zusatz von 0,5 Grm. Salzsäure nach 43 Minuten ein. Bei Zusatz von 0,925 Salzsäure war die Zersetzung erst nach etwa $1^1/_2$ Stunden beendigt, bei Zusatz von 0,75 Salzsäure blieb die Flüssigkeit mehrere Stunden lang klar, am andern Morgen aber war die Zersetzung erfolgt.

d. 0,5 Grm. Zinnchlorid wurde mit 0,5 Grm. Salzsäure und 30 C. C. Wasser bei 18° C. vermischt, in welchem 2,5 Gramm krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Die Flüssigkeit blieb anfangs klar, trübte sich bald, nach 7 Minuten war die Zersetzung beendigt.

e. Der in c angeführte Versuch mit 0,5 Gramm Salzsäure wurde wiederholt, die anfangs klare Flüssigkeit erwärmte ich bis auf etwa 60° C. Die Zersetzung erfolgte sofort.

f. 0,5 Gramm Zinnchlorid wurde mit nur 15 Grm. Wasser zersetzt, in welchem 1 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Natron aufgelöst war. Die Flüssigkeit blieb kalt klar, beim Erwärmen aber erfolgte sogleich die Zersetzung. Beim Erkalten verschwindet der Niederschlag nicht wieder.

g. Metazinnsäure wurde mit Salzsäure längere Zeit digerirt, die Salzsäure abgegossen und der Rückstand durch Zugiessen von Wasser in Lösung gebracht. Bei Zusatz von schwefelsaurem Natron trat die Zersetzung sofort ein. — Mit concentrirter Salmiaklösung liess sich die genannte Metazinnsäurelösung ohne Trübung mischen, bei Zusatz von schwefelsaurem Natron aber erfolgte sofort Ausscheidung.

Aus diesen Versuchen folgt:

1) Dass die Zersetzung in der Kälte nur bei einer gewissen Wassermenge erfolgt.

2) Dass sie bei Abwesenheit von freier Säure, bei Anwesenheit von geeigneter Wassermenge und bei Zusatz von etwa 2 Aequivalenten schwefelsaurem Natron auf 1 Aequiv. Zinnchlorid sogleich erfolgt.

3) Dass freie Säure die Zersetzung mehr oder weniger hin-

dert, so zwar, dass letztere um so später eintritt, je grösser die Menge der Säure.

4) Dass bei gleicher Menge freier Säure die Zersetzung um so rascher eintritt, je grösser die Menge des schwefels. Natrons.

5) Dass Erwärmung die Zersetzung in allen Fällen begünstigt.

Ich versuchte nun weiter, ob nur die schwefelsauren Alkalien die fragliche Zersetzung hervorzubringen vermögen, oder ob sie auch mit Hülfe anderer neutraler schwefelsaurer Salze bewerkstelligt werden könne und fand, dass sehr viele, vielleicht alle löslichen, in gleicher Weise wirken. Diejenigen, welche ich wirklich anwendete, sind: schwefelsaure Magnesia, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Aber nicht nur die schwefelsauren, auch die salpetersauren Salze (und muthmasslich noch viele andere Sauerstoffsalze) bewirken die gleiche Zersetzung; ausgeführt habe ich dieselbe mit salpetersaurem Kali, Natron, Ammon, Baryt, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Zur Erklärung der Zersetzung war es nun vor Allem erforderlich, die Natur des Niederschlages kennen zu lernen, namentlich festzustellen, ob derselbe die Säure des Zersetzungsmittels ganz oder theilweise enthalte oder nicht. Zu diesem Ende wurde der durch schwefelsaures Natron erhaltene Niederschlag, nachdem er so lange ausgewaschen war, bis das Waschwasser Barytlösung nicht mehr trübte, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Sie blieb vollkommen klar, zum Beweise, dass der Niederschlag reines Zinnoxydhydrat war.

Die Zersetzung scheint mir nun in folgender Weise stattzufinden.

$$Sn\,Cl_2 + 4\,Na\,O,\,SO_3 + 4\,HO = Sn\,O_2,\,2\,HO\,(?) + 2\,Na\,Cl + 2\,(Na\,O,\,HO,\,2\,SO_3).$$

Nach diesem Schema erfolgt sie erst bei Einwirkung von 4 Aeq. schwefelsaurem Natron. Die Versuche haben aber gelehrt, dass sie mit viel weniger, namentlich mit 2 und selbst mit 1 Aeq. ausgeführt werden kann, nur ist dann eine grössere Menge Wasser erforderlich. In dem Falle wird somit Säure frei, welche jedoch, bei genügender Wassermenge, die Zersetzung

(bei der offenbar das Bestreben des Zinnoxydhydrates nach Ausscheidung eine Hauptrolle spielt) nicht bleibend verhindern kann, und zwar um so weniger, je mehr Wasser vorhanden und je höher die Temperatur.

Letzteres kann nicht auffallen, da schon aus Fremy's Arbeit bekannt ist, dass sich die Lösung des Zinnoxydhydrats in verdünnter Schwefelsäure beim Kochen zersetzt. Die bei weniger als 4 Aeq. schwefelsaurem Natron angegebene Zersetzungsweise findet auch bei Anwendung salpetersaurer Salze statt.

Es galt jetzt vor Allem, den Beweis zu liefern, dass man mit Hülfe der fraglichen Zersetzung alles vorhandene Zinn niederschlagen könne, sowie ferner die Frage zu entscheiden, ob die so bewerkstelligte Trennung des Zinns vom Chlor eine vollständige sei.

Zu diesem Zwecke führte ich die folgenden Analysen aus. Das Zinnchlorid, welches ich dazu verwendete, wurde auf die Art bereitet, dass Chlorgas über Zinn geleitet, das erhaltene Zinnchlorid in einer einige Stücke Zinn enthaltenden Glasretorte aufgefangen, mehrere Tage digerirt und die wasserhelle Lösung abdestillirt wurde. Um nun die Schwierigkeiten des Wägens von wasserfreiem Zinnchlorid zu umgehen, machte ich eine Lösung von ohngefähr 50 Grm. desselben in 450 Grm. Wasser und verwendete diese Lösung zu den nachstehenden Analysen.

A. Mit schwefelsaurem Natron ausgeführte.

1) 9,5002 Grm. obiger Lösung wurden mit 2,5 Grm. krystallisirtem schwefelsauren Natron (1 Aeq.: 2 Aeq.) zersetzt. Nachdem die Flüssigkeit ohne Erwärmung einige Stunden gestanden hatte, filtrirte ich. (Die Flüssigkeit betrug ohngefähr 150 C. C.) Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es ergab sich an Zinnoxyd 0,6000 Grm., entsprechend metallischem Zinn 0,4716.

Das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und der Niederschlag von Chlorsilber, nach dem Absetzen in gelinder Wärme filtrirt. Er betrug geglüht 2,2968 Grm., entsprechend Chlor 0,5678.

2) 10,6788 Grm., derselben Zinnchloridlösung lieferten, wie in 1 behandelt: Zinnoxyd 0,6759 Grm., entsprechend Zinn 0,5313

Grm., ferner Chlorsilber 2,5729 Grm,, entsprechend Chlor 0,6361 Grm.

B. Mit salpetersaurem Ammon ausgeführte.

9,3393 Grm. obiger Zinnchloridlösung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Grm. salpetersaurem Ammon versetzt. Nach einigen Stunden filtrirte ich.

Erhalten: Zinnoxyd 0,5885 Gramm.
entsprechend Zinn 0,4626 „
Chlorsilber 2,2527 „
entsprechend Chlor 0,5569 „

2) 11,749 Grm. Lösung lieferten ferner, mit 5 Grm. salpetersaurem Ammon versetzt, und nach 12 Stunden filtrirt:

Zinnoxyd 0,7395 Gramm.
gleich Zinn 0,5813 „
ferner
Chlorsilber 2,8372 „
gleich Chlor 0,7014 „

Ich stelle in Folgendem die Resultate dieser Analysen zusammen.

	100 Theile obiger Lösung enthalten Zinn:	100 Theile obiger Lösung enthalten Chlor:
	Nach A.	
1)	4,964	5,976
2)	4,975	5,956
	Nach B.	
1)	4,953	5,962
2)	4,948	5,971

Sonach enthalten 100 Theile wasserfreies Zinnchlorid:

	Berechnet:		Gefunden: nach A.		nach B.	
			I.	II.	I.	II.
Sn =	735,294 —	45,30	45,37	45,51	45,38	45,32
2Cl =	886,560 —	54,70	54,63	54,49	54,62	54,68
	1621,854	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass die Trennung des Zinns vom Chlor auf diese Weise mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Will man sich überzeugen, ob auch alles Zinn ausgefällt ist, so nehme man ein zur Hälfte mit der Zersetzungslösung gefülltes

Proberöhrchen, erhitze und füge einen Tropfen des zuerst ablaufenden Filtrates zu. Entsteht ein Niederschlag, so ist die Zersetzung noch nicht beendigt.

Soll Zinn aus einer Lösung gefällt werden, welche sehr viel freie Säure enthält, so stumpfe man den grösseren Theil derselben mit Ammon ab, ehe man das Zersetzungsmittel zufügt.

Um zu sehen, wie viel bei einem Wasserverhältniss 1:60 1 Aeq. schwefelsaures Natron Zinnoxyd auszuscheiden vermöge, stellte ich noch folgenden Versuch an.

9,7912 Grm. der obigen Zinnchloridlösung, worin nach dem Mittel der oben angeführten Analysen 0,7856 Zinn enthalten sind, versetzte ich, nachdem so viel Wasser zugefügt war, dass das Verhältniss 1 Zinnchlorid:60 Wasser herrschte, mit 0,5025 Grm. wasserfreiem schwefelsauren Natron (um völlig 1 Aeq. zu nehmen, wären 0,586 Grm. erforderlich gewesen), liess einige Stunden in der Kälte stehen, filtrirte dann ab und begann mit dem Auswaschen nicht eher, als bis die Flüssigkeit völlig abgelaufen war Ich that dies, um jeder Zersetzung durch Wasser nach Möglichkeit vorzubeugen. Nach völligem Auswaschen wurde der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Er betrug 0,6166 Grm. — Aus dem Filtrat schlug sich bei Zusatz von weiterem schwefelsauren Natron noch 0,0039 Grm. Zinnoxyd nieder, zum Beweis, dass der zuerst angewendeten Menge schwefelsauren Natrons Zinnchlorid im Ueberschuss dargeboten war. Addirt man beide Zinnoxydmengen und berechnet sie auf den Gehalt an Zinn in 100 Th. Lösung, so findet man 4,982, was mit den oben erhaltenen Zahlen gut übereinstimmt. Berechnet man aber die Aequivalentverhältnisse zwischen dem erst angewendeten schwefelsauren Natron und dem dadurch ausgefällten Zinnoxyd, so ergiebt sich, dass 1 Aeq. schwefelsaures Natron mehr als 1 Aeq. Zinnoxyd ausfällte, denn während 0,530 Grm. das Quantum ist, welches dem Verhältniss 1 Aeq. : 1 Aeq. entsprochen hätte, fällte es in Wirklichkeit 0,6166 Grm., d. i. 1,16 Aeq.

Auch bei diesem Versuch fand sich alles Chlor im Filtrat. Die Menge des erhaltenen Chlorsilbers betrug 2,3604 = 0,583 Chlor = 5,954 in 100 Th. der Lösung.

Von der besprochenen Ausfällung des Zinnoxyds lässt sich nun in vielen Fällen Nutzen ziehen. Ich beschränke mich darauf die wesentlichsten aufzuführen.

1) Sie dient zur Entdeckung des Zinns bei der qualitativen Analyse und zwar in fast allen Flüssigkeiten.

2) Sie vermittelt eine genaue und einfache quantitative Bestimmung des Zinns, sowie eine leicht ausführbare und vollkommene Trennung desselben von Chlor und anderen Salzbildern, — von den Alkalien und gewiss auch von vielen andern Körpern.

Sie ist namentlich auch für die Techniker von grossem Nutzen zum Behufe der Werthbestimmung der käuflichen Zinnpräparate. Da Jene öfters nicht im Besitze ganz genauer Wagen sind, müssen sie mit grösseren Mengen arbeiten; wobei die Ausfällung mit Schwefelwasserstoff immerhin misslich ist. Sie nehmen daher meist ihre Zuflucht zur Salpetersäure und erhalten auf diesem Wege stets ein ungenaues Resultat, weil sich beim Abdampfen Zinnchlorid verflüchtigt.

Bei Versuchen, welche zum Zwecke hatten, die quantitative Scheidung des Zinnoxyds vom Zinnoxydul zu bewerkstelligen, erhielt ich bei Vermischung von 9,0723 obiger Lösung welcher einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, mit 10,6196 einer Zinnchlorürlösung, welche 16% Zinnoxydul entsprach, 0,6792 Zinnoxyd, entsprechend Zinn 0,5339 Grm., oder berechnet auf 100 Theile der Lösung 5,002, somit nur 0,042% mehr als das Mittel der oben gefundenen Resultate, welches 4,960 beträgt.

Weniger genau fiel eine Scheidung des Zinnoxyds von Kupferoxyd, sowie eine solche von Arsensäure aus, indem der Niederschlag stets etwas Kupferoxyd oder Arsensäure zurückhielt, selbst dann, als derselbe nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit schwefelsaurem Natron gefällt wurde, so wurden bei der Trennung von Kupferoxyd in obiger Zinnchloridlösung einmal 5,029, das andere Mal 5,088 Grm. Zinn gefunden, statt 4,960.

3) Sie bietet ein sehr geeignetes Mittel dar, Zeuge (baumwollene, wollene und seidene) mit Zinnoxyd zu verbinden (denselben eine Zinnbeize zu geben). Die Erfahrungen, welche ich in dieser Beziehung gemacht habe, berechtigen mich zu dem Ausspruche, dass diese Methode — richtig angewendet — vor

dem Beizen mit den theureren zinnsauren Alkalien den Vorzug verdient.

4) Sie gestattet — auf geeignete Art angewendet — die Darstellung schöner zinnhaltiger Lackfarben.

Ich kann diese Arbeit nicht schliessen, ohne zuvor bemerkt zu haben, dass ich dieselbe in dem Laboratorium des Hrn. Professor Girardin in Rouen angefangen, in dem des Hrn. Professor Persoz in Paris fortgesetzt und in dem Laboratorium des Hrn. Professor Fresenius zu Wiesbaden beendigt habe.

Die genannten Herrn haben mich bei dieser Arbeit mit ihren umfassenden Kenntnissen auf das Bereitwilligste unterstützt; besonders bemühte sich Herr Prof. Fresenius noch, mir bei Veröffentlichung dieses Aufsatzes hülfreich zu sein, da ich durch längeren Aufenthalt in Frankreich der deutschen Sprache nicht mehr in hinlänglichem Grade mächtig war. Ich fühle mich desshalb verpflichtet, demselben hiermit meinen innigsten Dank öffentlich auszusprechen.

LV.

Ueber die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber.

Von

Horsford.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 306.)

An die frühern Versuche von Daniel*) und Henry **) anknüpfend hat der Verfasser über das Verhalten mehrerer Metalle gegen Quecksilber Versuche angestellt, welche indess nur mit Blei und Zinn einigermassen positive Resultate lieferten. Die Versuche wurden so angestellt, dass Stäbe von den Metallen theils in eine Kufe mit Quecksilber bis zu einer gewissen Tiefe

---

*) Annals of Roy. Inst. Vol. I.
**) Pogg. Ann. LII, 187.

eingesenkt, lange Zeit darin blieben, theils heberförmig gebogen mit dem kürzern Schenkel in das Quecksilber eintauchten, während unter dem längern Schenkel sich eine Schale befand, welche das Quecksilber aufnahm.

1) Die Versuche mit Blei lieferten folgende Resultate:

a. Das mit Quecksilber gesättigte Blei hat ein etwas höheres spec. Gew. als reines Blei.

Gezogenes Blei = 11,414, dasselbe mit Hg gesättigt 11,421
Gegossenes „ = 11,405, „ „ „ 11,464

Es sind indess unter den einzelnen Versuchen, von denen die obigen Zahlen das Mittel sind, sehr grosse Abweichungen bemerkbar, welche darin ihren Grund haben mögen, dass Quecksilber von dem Blei in ungleichem Masse auflöst.

b. Die Schnelligkeit, mit welcher Quecksilber in Blei eindringt, ist grösser in gegossenem als in gehämmertem Blei; sie scheint „eine Art geometrischer Progression zu befolgen," vermindert sich aber nach einigen Monaten bis auf weniger als $^1/_{1000}$ von der Anfangsgeschwindigkeit. Es stieg das Quecksilber in einem Stabe

aus gezogenem Blei in 24 Stunden bis zu 0,07 m. m. Höhe
„ „ „ „ „ „ 0,085 „ „
„ gezog. Blei wäh. d. Dauer d. Experim. (313 Tge.) bis z. 0,143 m. m.
„ gegoss. „ „ „ „ „ „ 0,177 „
„ „ „ „ „ „ „ „ 0,250 „

im letzten Versuch waren kurze, zusammengeschmolzene Stücke von Blei angewendet.

c. Die Durchdringung des Metallstabs ist sehr schnell, wenn das Quecksilber von oben nach unten fliessen kann. In einem Bleistab von 0,8 m. m. Länge drang das Quecksilber während 2 Stunden bis auf 0,36 m. m. und tropfte in weniger als 2 Tagen unten heraus.

d. Das durchgedrungene Quecksilber schliesst im Innern des Tropfens reineres Blei ein, während die Oberfläche des Tropfens nur eine dünne Haut ist, und dieses Blei wird aus dem Innern des Stabes entnommen.

e. Die Menge Quecksilber, die in einer gegebenen Zeit durch einen heberförmigen Stab bei einer bestimmten Länge seines kürzern Schenkels fliesst, hängt von der mit dem Quecksilber in Berührung kommenden Fläche des Bleis ab.

f. Mit Blei gesättigtes Quecksilber geht durch reines Blei, wie durch Bleistäbe, die selbst schon mit Quecksilber gesättigt sind, hindurch.

g. Ein mit Quecksilber gesättigter Bleistab enthält durchschnittlich 3,625 p. C. Quecksilber, verliert aber davon nach 7 Monate langem Verweilen an der Luft fast alles Quecksilber (bis auf ungefähr 0,85 p. C.) und bekommt dann seine ursprüngliche Textur fast völlig wieder.

h. Das durch die Stäbe fliessende Amalgam besteht aus

97,48 Quecksilber,
2,52 Blei.

Das feste krystallinische Amalgam, welches sich um den ins Quecksilber tauchenden Stab bildet, aus

63,97 Quecksilber,
36,03 Blei.

Das krystallinische Amalgam verhindert, wo es eine Decke bildet, das Verdunsten des Quecksilbers.

i. Ein dünner Stab von 0,04 Mm. Länge, senkrecht in Quecksilber stehend, erweiterte sich nach 194 Tagen gerade unter seiner Spitze, barst dann und zeigte im Innern krystallische Winkel und Flächen. Die Krystallisation wurde durch 90 folgende Tage beobachtet. Hat sie einmal begonnen, so wird das Fortschreiten des Quecksilbers verhindert.

2) Die Versuche mit Zinn ergaben Folgendes:

a. Das spec. Gew. des mit Quecksilber gesättigten Zinns ist grösser als das des reinen Zinns.

Spec. Gew. des reinen Zinns = 7,29 (zum Versuch dienend)
„ „ „ mit Hg gesät. „ = 7,50
„ „ „ kryst. Amalgams = 8,00

b. Die Geschwindigkeit, mit welcher Quecksilber durch Zinnstäbe geht, ist anfangs geringer als beim Blei, aber sie ist gleichmässig, während sie beim Blei schnell abnimmt. Die heberförmige Wirkung der Zinnstäbe kann nicht lange beobachtet werden, weil bald ein krystallinsches Amalgam entsteht und der Stab bricht.

c. Mit Blei gesättigtes Quecksilber fliesst durch heberförmige Zinnstäbe durch und das Durchgeflossene besteht aus Zinn und Quecksilber. Auf dem Boden der Quecksilberkufe aber findet man ein krystallisirtes Amalgam von Zinn und Blei.

d. Das feste krystallisirte Zinnamalgam besteht aus

Zinn	82,5 p. C.
Quecksilber	17,5 „

$= Hg\ Sn_8$.

Das durchfliessende Amalgam enthält 1,55 p. C. Zinn. Sobald das Zinn mit Quecksilber gesättigt ist, beginnt es zu krystallisiren. Es verliert alsdann an der Luft kein Quecksilber.

In einem Streifen einer gewalzten amerikan. Goldmünze von 0,0006 Mm. Dicke stieg das Quecksilber in 240 Tagen bis auf 0,008 Mm. Höhe, in einem Silberstreifen ähnlicher Art (von 0,00009 Mm. Dicke) auf 0,0085 in derselben Zeit.

Versuche mit Zink und Cadmium missglücken wegen sofortiger Auflösung beider Metalle. Eisen, Platin, Palladium, Kupfer und Messing sind bei gewöhnlicher Temperatur undurchdringlich für Quecksilber.

LVI.

Notizen.

1) Zwei neue Mineralien und eine neue Erde.

Von D. Owen.

(Sill. Americ. Journ. Vol. XIII, 420.)

1. Thalit. In den Mandelsteintrapps am nördlichen Ufer des oberen Sees findet sich ein weiches grünes Mineral, welches aus einem wasserhaltigen Silicat der Magnesia und einer neuen Erde besteht, deren Eigenschaften zwischen denen der Magnesia und des Mangans liegen. Das reine Mineral ist blass gelblich grün, weich wie Wachs, giebt im Kolben Wasser, färbt die äussere Flamme grünlich, schmilzt in dünnen Splittern an den Ecken, wird weiss und blättert nicht auf. In Soda löst es sich nur theilweis und schwer und giebt dann ein an den Rändern schwach blau gefärbtes Email. Spec. Gew. 2,548. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor und löst sich mit Ausnahme der Kieselerde fast völlig. Die Zusammensetzung wurde gefunden zu

Kieselsäure	42,
Thonerde	4,6
Eisenoxyd	1,5
Magnesia	20,5
Kali	0,8
Wasser	18,
Mangan	Spuren
Neue Erde	10—12.

Von der Thonerde wurde die neue Erde durch Kali, von der Magnesia durch Fällung vermittelst Ammoniak aus der salmiakhaltigen Lösung getrennt und das Eisenoxyd wurde durch Eindampfen fast zur Trockne und Aufspritzen von Wasser abgeschieden. Indessen ist die neue Erde etwas in Salmiak löslich und jene Methode kann daher nicht zur quantitativen Bestimmung dienen.

So abgeschieden hat die von Magnesia und Eisen freie Erde folgende Eigenschaften: sie hat das Ansehen von gepulvertem trocknen Eiweiss, löst sich leicht in Salpetersäure und unter Chlorentwicklung in Salzsäure. Die concentrirte salzsaure Lösung hat eine schöne grasgrüne Farbe und liefert entweder blassgrüne oder chromgelbe Krystalle, je nach der Temperatur, bei welcher man krystallisiren lässt. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak in neutralen Lösungen einen weissen Niederschlag; ebenso mit zweifach kohlensaurem Kali. Durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak bilden sich eine Anzahl kleiner Blasen, von denen jede durch eine zarte durchscheinende Haut begrenzt zu sein scheint. Mit Kaliumeisencyanür entsteht ein weisser Niederschlag, ebenso mit Schwefelammonium, bernsteinsaurem und benzoësaurem Ammoniak selbst in schwach saurer Lösung. Krystalle von schwefelsaurem Kali geben nur nach langem Stehen einen sehr geringen Niederschlag. Von der Yttererde unterscheidet sich die neue Erde dadurch, dass ihre schwach sauren Lösungen durch Oxalsäure nicht, dagegen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt werden, von der Zirconerde durch die Löslichkeit in Salz- und Salpetersäure nach dem Glühen, vom Cer durch die Farbe ihrer Salze und den Mangel an der ziegelrothen Farbe der Erde nach dem Glühen.

Hieraus darf man schliessen, dass, wenn der beschriebene

Körper kein neuer ist, er wenigstens eine bisher unbekannte Modification einer bekannten Erde sein muss.

2. Mineral vom Kettle-Fluss, ähnlich dem Saponit. Mit dem vorigen Mineral hat ein anderes aus einem Mandelstein nahe beim Kettle-Fluss in Minnesota viel Aehnlichkeit, aber es enthält nichts von der neuen Erde. Die Analyse ergab:

In Salzsäure Unlösliches. 85,2 p. C. und zwar:		In Salzsäure Lösliches. 14,8 p. C. und zwar:		
Kieselsäure	52,7	Thonerde	3,3	Der Ueberschuss rührt wahrscheinlich von der nicht hinreichend ausgewaschenen Thonerde her.
Thonerde u. Eisenoxyd	20	Eisenoxyd	1,2	
Magnesia	4,35	Magnesia	0,73	
Alkali und Verlust	8,15	Mangan (?)	0,9	
		Kali	0,7	
		Natron	1,1	
		Wasser	9	

Am meisten Aehnlichkeit hat diese Zusammensetzung mit der des Phillipsits von Island, und das Mineral würde dann ein Magnesia-Harmotom sein. Es dekrepitirt vor dem Löthrohr und schmilzt dann zu einem beinahe farblosen Glase mit einem schwachen Stich ins Gelbliche.

---

2) Zwei neue Mineralien von Monroe (Grfsch. Orange.)

Von C. U. Shepard.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 392.)

1. Dimagnetit. Gerades rhombisches Prisma, M : M ungef. = 130°. Lange Krystalle, auf den Prismenflächen der Länge nach schwach gestreift. Farbe eisenschwarz. Flächenglanz schwach. Spaltbarkeit parallel M. Bruch muschlig mit unvollkommen metall. Glanz. Härte = 5,5. Spec. Gew. = 5,789. Polar magnetisch.

Verhalten vor dem Löthrohr wie Magneteisenstein, mit dem das Mineral wahrscheinlich gleich zusammengesetzt ist. Es findet sich auf Magneteisenstein eingewachsen in Krystallen von bis $1^1/_2$ Zoll Länge. Der Name ist wegen der muthmaasslichen Dimorphie des $\dot{Fe}\,\ddot{Fe}$ angenommen.

2. Jenkinsit von demselben Fundort wie das vorige Mineral; aufgewachsen auf dichtem Magneteisenstein und dunkelgrünen Pyroxen. Das Aeussere gleicht sehr dem des cornischen Skorodits in Bezug auf die schwärzlichgrüne Farbe, das Pulver aber ist pistaziengrün. Glanz schwach glasig. Durchscheinend. Härte = 2,6. Spec. Gew. = 2,4 — 2,6. Vor dem Löthrohr verliert das Mineral Wasser, schwärzt sich und wird stark magnetisch. An dünnen Kanten zu schwarzen Kügelchen schmelzbar. Leicht löslich in Königswasser unter Abscheidung von Kieselsäure. Es enthält Kieselerde, Eisenoxyd, Magnesia und Wasser, keine Thonerde (auf Alkalien ist nicht untersucht), und scheint chemisch und mineralogisch dem Pikrosmin von Engelburg nahe zu stehen.

---

3) Ueber die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation.

Von J. L. Lassaigne.

(*Compt. rend. t. XXXIV,* 16, 587.)

Folgende Beobachtungen gehen aus der Abhandlung des Verfassers hervor:

1. Die löslichen Eisensalze, welche auf kiesigen Boden gebracht keine Zersetzung erleiden, sind dem Keimen und der Vegetation, wie schon Gasparin beobachtet hat, schädlich.

2. Werden die löslichen Eisensalze mit Ackerboden vermischt, welcher Kalkerde (kohlensauren Kalk) enthält, so werden sie allmählich in kohlensaures Eisenoxydul oder in Eisenoxyd zersetzt, welche Substanzen keine schädliche Wirkung auf Körner und Pflanzen ausüben und zuweilen, wegen ihrer geringen Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser, in kleiner Menge von den Pflanzen absorbirt werden können.

3. Das Keimen und die Vegetation in dem gewöhnlichen Ackerboden und in dem mit einer kleinen Menge Eisenoxydsalzen versetzten, bietet keinen bemerkbaren Unterschied dar.

4. Unter den beiden erwähnten Verhältnissen konnte in der grünen Farbe der Stengel und Blätter kein Unterschied bemerkt werden.

5. Die schädliche Wirkung der Eisenoxydul- und Oxydsalze auf die Samen und Würzelchen der Pflanzen wird durch eine Zusammenziehung der organischen, vegetabilischen Gewebe im Allgemeinen und durch die Verbindungen verursacht, welche sie mit den letztern eingehen, die ihre Lebensfunction verändern und vernichten. In dieser Hinsicht wirken diese Metallsalze auf die vegetabilischen, stickstoffhaltigen Gewebe eben so, wie auf die thierischen Membranen und Gewebe. Zufolge der Versuche des Verfassers mit Samen und mit Wurzeln von Pflanzen bei Anwendung von Eisensalzen, erklärt es sich, dass die Wirksamkeit, welche zuweilen diese Salze in geringer Dose bei der Bewässerung zeigen, nicht von einer Absorption, sondern von einer Wirkung herrührt, welche von dieser wesentlich verschieden ist. Die Absorption einer gewissen Menge dieser Salze würde bald den Tod der Pflanzen herbeiführen.

6. Die guten Wirkungen, welche bei dem Besprengen mit gelöstem schwefelsauren Eisenoxydul zur Vernichtung gewisser schädlicher Pflanzen auf künstlichen Wiesen beobachtet worden sind, lassen sich dadurch erklären, dass die Wurzeln jener einer gewissen Menge von nicht durch den Boden zersetzten Eisenoxydsalzes zugänglich sind, während die des Luzerns diesen schädlichen Einfluss nicht erleiden.

7. Die Bildung des grünen Stoffes der Pflanzen scheint nicht von der Gegenwart oder von der Abwesenheit des Eisens im Boden abhängig zu sein.

8. Die geringe Menge Eisenoxyd, welche man in der Asche aller Feld- und Gartenpflanzen findet, bezeugt, dass dieses Oxyd, welches einen Bestandtheil des Bodens und der Dünger ausmacht, während der Vegetation absorbirt werden kann, und dass der Zusatz einer gewissen Menge von Eisenoxydulsalzen nur eine geringe Vergrösserung ihres normalen und veränderlichen Eisengehalts bewirkt.

4) Leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden.

Von Bonet y Bonfill.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. XXXIV*, 16, 588.)

Man glaubt, dass zur Zersetzung des Ammoniaks eine höhere Temperatur als die der Rothglühhitze nöthig sei.

Ich fand indessen, dass das Ammoniak leicht und vollständig durch eine geringere Hitze als die der beginnenden Rothglühhitze bewirkt wird, wenn es durch eine mit gebranntem Kalk gefüllte Porzellanröhre geht. Damit dieser Kalk vollständig vom Wasser und von der Kohlensäure befreit wurde, erhitzte ich ihn über eine halbe Stunde hindurch bei starker Rothglühhitze, entfernte dann den Dom des Ofens und legte die glühenden Kohlen, welche die Porzellanröhre bedeckten, bei Seite, um die Temperatur zu erniedrigen. Nachdem die Röhre roth zu glühen aufgehört hatte, liess ich das trockne Ammoniakgas hindurch gehen und erhielt sogleich einen starken Strom von Stickstoff und Wasserstoff.

Wenn ich das Gas einfach durch die glühende Porzellanröhre gehen liess, so wurde nur eine sehr geringe Menge in Wasserstoff und Stickstoff zersetzt; auch wenn ich die Röhre zur Vergrösserung der Berührungsfläche mit dem Gase, mit Porzellanstücken, nach dem von Scheele und Berthollet empfohlenen Verfahren, füllte, erhielt ich kein günstigeres Resultat.

Diese leichte Zersetzbarkeit des Ammoniaks durch die Hitze kann zur Erzeugung von Wasserstoff benutzt werden, welches sich, eben so wie reines Wasserstoffgas verwenden lässt, wenn die Gegenwart des Stickstoffs nicht hinderlich ist. Eine Anwendung des Wasserstoffs finden wir schon in der Rivot'schen Methode zur Reduction der Metalloxyde, wo die Gegenwart des Stickstoffs nichts schadet. Der auf die gewöhnliche Weise erhaltene Wasserstoff enthält stets fremde Gase, welche durch Arsenik, Antimon und schwefelhaltiges Zink gebildet werden, ausserdem noch den ausserordentlich flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoff, dessen Entfernung schwieriger als die der Wasser-

stoffverbindungen der drei ersten Körper ist. Daraus folgt, dass das nach der Rivot'schen Methode reducirte Metall stets eine mehr oder minder grosse Menge eines Carburetes enthalten muss, dessen Kohlenstoff man berechnen müsste, um ein richtiges Resultat hinsichtlich des Metalles zu erhalten.

---

5) *Carrolit, ein neues Kobaltmineral.*

Von W. L. Faber.

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XIII, 418.)

Das Mineral findet sich in einer Ader von Kupferkies, begleitet von Erubescit. Es ist krystallinisch mit scheinbar rhombischer Spaltbarkeit, metallisch glänzend, zinnweiss bis stahlgrau, von unebenem Bruch, spröde. Härte = 5, 5. Spec. Gewicht 4,58. —

Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt es zu einer weissen, brüchigen und magnetischen Kugel, indem sich Geruch nach einer schwefligen Säure und Arsenik verbreitet, mit Borax, Soda und Phosphorsalz zeigt es die Reaction von Kobalt und Kupfer.

Die Zusammensetzung wurde in 100 Th. gefunden:

Unlösliches (Kiesels.)	2,145
Schwefel	27,039
Kobalt	28,502
Nickel	1,50
Kupfer	32,988
Eisen	5,311
Arsenik	1,815

Das Eisen ist als Magnetkies vorhanden und lässt sich durch den Magnet aus dem gepulverten Mineral entfernen. Die Quantität des Nickels ist gerade hinreichend, um mit dem vorhandenen Arsenik Kupfernickel zu bilden. Demnach ist die Zusammensetzung des Rückstandes

$$2\,CoS + CuS.$$

Nach Abzug der fremden Einmengungen ergiebt die Analyse

Schwefel	28,355		28,077
Kobalt	33,256	die Berechnung nach obiger Formel ergiebt:	34,050
Kupfer	38,389		37,873

Der Name für dieses Mineral ist von seinem Fundort, Flinksburg in der Grafschaft Carrol (Maryland) entlehnt.

6) *Zinnchlorür gegen Incrustation der Dampfkessel.*

Delandre (*Compt. rend.* März 1852, 13) empfiehlt zur Verhinderung des Kesselsteins die Anwendung von Zinnsalz (Zinnchlorür), das sich mit Wasser in ein unauflösliches basisches Salz und in ein lösliches saures verwandelt, welches die Erdsalze auflöst. Er brachte 4 Kilogrm. Zinnsalz in einen Kessel, welcher täglich 12 Stunden unter 3 Atmosphären Druck arbeitete, und während dieser Zeit 1500—1600 Kilogrm. Wasser verdampfte und welcher alle 8 Tage entleert und neu gefüllt wird und versichert, dass Kessel, Hähne, Röhren u. s. w. vollkommen rein geblieben seien. Bei grössern Kesseln, welche täglich entleert werden, rechnet er 1 Kilogrm. Zinnsalz auf das Cubicmeter verdampftes Wasser.

7) *Ueber Blutkrystallisation.*

Von Dr. O. Funke.

Es ist mir gelungen, auch das *normale menschliche Venenblut* zum Krystallisiren zu bringen, und zwar auf dieselbe einfache Weise durch Zerstörung der Blutkörperchenhüllen mittelst Wasser, und Verdunstung der Lösung unter dem Deckplättchen, wie ich sie früher für andere Blutarten angegeben habe. Die Krystallisation tritt leicht und jedesmal ein, sobald das Wasser hinreichend auf die Blutzellen eingewirkt, eine hinreichend gesättigte Lösung ihres eiweissartigen Inhalts aus ihren Hüllen befreit hat; es bilden sich so schöne vollkommen ausgebildete Formen, in so reichlicher Menge, wie sie ausser dem Meerschweinchen- und Katzenblut noch bei keinem andern Blut beobachtet wurde. Die Krystalle sind vierseitige Prismen, die dem monoklinoedrischen System angehören, erreichen eine Länge bis zu 3 Linien und eine Dicke bis zu 0,1‴, ihre Farbe ist, je nach der Dicke, mehr oder weniger intensiv gelbroth; ihr Verhalten gegen Reagentien dasselbe, wie es bei den übrigen Blutkrystallen beschrieben wurde.

Literatur.

Die Kräfte der unorganischen Natur in ihrer Einheit und Entwicklung. Von C. A. Werther, Dr. phil. Dessau. Gebr. Katz. 1852.

Die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. Eine physiologisch-chemische Untersuchung von Dr. F. Bidder und Dr. C. Schmidt, Professoren in Dorpat. Mit 5 Tafeln graphischer Darstellungen. Mitau und Leipzig. G. A. Reyher's Verlagsbhdlg. 1852.

LVII.

Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen.

Von

C. F. Naumann.

(Aus den Sitzungsber. der mathem.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. v. 21. Febr. 1852.)

Die von Breithaupt schon lange aufgestellte Ansicht, dass innerhalb der Species Turmalin wohl eigentlich *mehre, verschiedene Subspecies* zu unterscheiden sein dürften, hat durch Rammelsberg's vortreffliche Untersuchungen eine gewisse Bestätigung gefunden, welche jenem ausgezeichneten Mineralogen zur grössten Genugthuung gereichen muss. Denn Rammelsberg zeigt, dass die Turmaline in 5 verschiedene Gruppen zerfallen, welchen eben so viele chemische Constitutionsformeln entsprechen, zwischen denen freilich ein gemeinsames chemisches Band vermisst wird.

Wie überraschend nun auch dieses Resultat erscheinen muss, so hat doch Rammelsberg selbst auf ein höchst merkwürdiges Verhältniss hingewiesen, welches in der Zusammensetzung *aller* von ihm*) analysirten Turmaline hervortritt, und sich in der That als das eigentliche *Grundgesetz* verkündet, welches die *ganze* Species in *allen* ihren Varietäten beherrscht.

„Nur unter *einer* Bedingung, sagt Rammelsberg,**) kann man für *alle* Turmaline ein *gleichmässiges* Resultat erhalten,

*) Auch Hermann's Turmalin-Analysen lassen dieses Gesetz mit der grössten Bestimmtheit erkennen.

**) Poggend. Ann. Bd. LXXXI, 1850, S. 30.

Wenn man nämlich den Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$ zu dem der Borsäure addirt, so verhält sich bei allen *diese* Summe zum Sauerstoff der *Kieselsäure*, wie 4:3. Allein, fährt er fort, man kann aus dieser Thatsache *nichts* für die Constitution der Turmaline folgern."

Sollte nun aber ein so durchgreifendes Gesetz wirklich zu keinen weiteren Folgerungen führen? Sollte jenes constante Verhältniss, welchem sich alle Turmaline fügen, einer jeden *stöchiometrischen* Bedeutung ermangeln? — Diese Fragen dürften sich wohl schon Manchem aufgedrängt haben. Das Folgende mag als ein Versuch zu ihrer Beantwortung betrachtet werden.

Zuvörderst müssen wir bemerken, dass das von Rammelsberg angeführte Verhältniss weit genauer stattfindet, als er es selbst erkannt zu haben scheint. Nimmt man nämlich auf den Fluorgehalt der Turmaline Rücksicht, und beachtet man den Umstand, dass dieses Fluor durch starkes Glühen als Fluorsilicium ausgetrieben wurde, so haben wir, in der gewiss erlaubten Voraussetzung, dass schon ursprünglich der *ganze* Fluorgehalt mit *Silicium* verbunden war, den bei jeder Analyse aufgeführten Betrag der Kieselsäure um so viel zu erhöhen, als es die dem Fluorgehalte entsprechende Sauerstoffmenge erfordert, welche letztere $= {}^{8}/_{19}$ des ersteren ist. Indem wir also diese, dem Fluor äquivalente Sauerstoffmenge zu dem Sauerstoff der Kieselsäure addiren, erhalten wir den corrigirten oder wahren Sauerstoffgehalt derselben. Addiren wir ferner die Sauerstoffmengen von $\dot{R}$, $\ddot{\dot{R}}$ und $\ddot{B}$, und vergleichen wir endlich die so erhaltenen Zahlen mit einander, so tritt das von Rammelsberg erkannte Gesetz mit einer Schärfe hervor, welche nichts zu wünschen übrig lässt. Den Beweis dafür liefert die folgende Tafel, in welcher die analysirten Turmalin-Varietäten unter denselben fortlaufenden Nummern aufgeführt worden sind, wie in Rammelsberg's Abhandlung.

Varietät Nr.	Wahrer Sauerstoffgehalt der Kieselsäure.	Sauerstoffgehalt von Ṙ, R̈ und B̈		Differenz.
		berechnet nach 4/3.	gefunden.	
1	21,14	28,19	27,34	— 0,85
2	20,66	27,55	28,11	+ 0,56
3	20,71	27,61	27,40	— 0,21
4	20,97	27,96	28,09	+ 0,13
5	21,27	28,36	26,95	— 1,41
6	20,77	27,69	27,52	— 0,17
7	20,53	27,37	27,29	— 0,08
8	20,97	27,96	27,40	— 0,56
9	20,72	27,63	27,13	— 0,50
10	20,16	26,88	27,51	+ 0,63
11	20,06	26,75	27,15	+ 0,40
12	20,23	26,97	26,96	— 0,01
13	19,82	26,43	26,49	— 0,06
14	19,52	26,03	26,85	+ 0,82
15	19,85	26,47	26,50	+ 0,03
16	19,22	25,63	27,02	+ 1,39
17	19,66	26,21	26,13	— 0,07
18	19,73	26,31	26,33	+ 0,02
19	19,95	26,60	26,99	+ 0,39
20	20,77	27,69	26,87	— 0,82
21	20,64	27,52	26,04	— 1,48
22	19,91	26,55	26,77	+ 0,22
23	20,83	27,77	27,08	— 0,69
24	20,84	27,79	27,95	+ 0,16
25	20,91	27,88	27,00	— 0,88
26	21,80	29,06	26,27	— 2,79
27	21,40	28,55	28,04	— 0,51
28	21,00	28,00	28,49	+ 0,49
29	20,98	27,97	28,01	+ 0,04
30	22,52	30,03	26,90	— 3,13

Man sieht aus dieser Tafel, dass nur die Varietät Nr. 30 eine sehr bedeutende Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Sauerstoffgehalte giebt; allein Rammelsberg selbst hat diese Varietät von seinen Betrachtungen *ausgeschlossen,* weil sich solche höchst wahrscheinlich schon in einem Zustande der Zersetzung befand. Eben so zeigen die Varietäten No. 5, 16, 21 und 26 nicht ganz unerhebliche Differenzen, von denen jedoch wenigstens die drei ersteren das allgemeine Resultat nicht wesentlich beeinträchtigen dürften, wenn man bedenkt, mit welchen Schwierigkeiten die Analysen so vielfach und eigenthümlich zusammengesetzter Körper verbunden sind. Bei allen übrigen Varietäten aber sind die Differenzen so unbedeutend, ja zum

Theil so verschwindend klein, dass an der naturgemässen Wahrheit des von Rammelsberg aufgefundenen Gesetzes durchaus nicht gezweifelt werden kann.*) *Dass* nun aber dieses Gesetz aus Rammelsberg's Analysen mit solcher Präcision zu *erkennen* ist, diess verbürgt uns wiederum die grosse Genauigkeit derselben, und verpflichtet uns, es mit ihren Zahlen *genau* zu

---

*) Welchen Einfluss es ausübt, je nachdem die corrigirten oder die *nicht* corrigirten Sauerstoffwerthe der Kieselsäure in Rechnung gebracht werden, diess geht aus folgender Tafel hervor, in welcher, den Sauerstoffgehalt der Kieselsäure durchweg = 3 gesetzt, die Sauerstoffsummen von $\dot{R}, \ddot{R}$ und $\ddot{B}$ nach beiden Methoden ausgedrückt sind.

Varietät Nr.	Sauerst. v. $\dot{R}, \ddot{R}$ u. $\ddot{B}$ bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffg. der Kieselerde	Sauerst. v. $\dot{R}, \ddot{R}$ u. $\ddot{B}$ bei *corrigirtem* Sauerstoffg. d. Kieselerde.	Varietät Nr.	Sauerst. v. $\dot{R}, \ddot{R}$ u. $\ddot{B}$ bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffg. der Kieselerde.	Sauerst. v. $\dot{R}, \ddot{R}$ u. $\ddot{B}$ bei *corrigirtem* Sauerstoffg. d. Kieselerde.
1	4,064	3,880	16	4,365	4,217*
2	4,263	4,080	17	4,132	3,987
3	4,183	3,969	18	4,117	4,003
4	4,231	4,018	19	4,184	4,059
5	3,989	3,801*	20	4,130	3,881
6	4,189	3,975	21	3,926	3,785*
7	4,179	3,988	22	4,011	4,034
8	4,114	3,920	23	4,095	3,900
9	4,123	3,928	24	4,192	4,013
10	4,281	4,094	25	4,044	3,874
11	4,211	4,060	26	3,767	3,599*
12	4,152	3,998	27	4,130	3,930
13	4,164	3,990	28	4,293	4,070
14	4,273	4,126	29	4,214	4,005
15	4,136	4,005	30	3,774	3,583*

Abstrahirt man von den 5 mit Sternen bezeichneten Zahlen, so schwanken die Werthe für die übrigen 25 Nummern zwischen 3,874 und 4,126. Sehr auffallend ist es, dass bei *nicht* corrigirtem Sauerstoffgehalte der Kieselerde die Fehler (d. h. die Abweichungen der Zahl 4) fast alle *positiv* ausfallen, mit Ausnahme von 4 Fällen, und dass es gerade *diese* 4 Fälle sind, welche auch bei corrigirtem Sauerstoffgehalte besonders fehlerhafte Resultate liefern. Diess lässt wohl mit Sicherheit schliessen, dass der Kieselsäuregehalt in den Analysen überall *zu klein* angegeben ist, wesshalb denn die Correction desselben vollkommen gerechtfertigt erscheint.

nehmen, und bei der Abrundung derselben zu einfacheren Verhältnissen kein zu leichtfertiges Spiel zu treiben.

Die nächste Folgerung, welche sich aus dem Rammelsberg'schen Gesetze ergiebt, ist nun aber wohl die, dass die Borsäure in den Turmalinen gar nicht die Rolle einer Säure, sondern die Rolle einer *Basis* spielt; eine Folgerung, welche uns um so weniger überraschen kann, da Rammelsberg selbst gezeigt hat, wie dieselbe Deutung der Borsäure auch in einigen andern Fällen zulässig ist. Die Borsäure der Turmaline scheint demnach mit den Basen $\ddot{\dot{R}}$ vereinigt werden zu müssen. Zur Rechtfertigung dieser Ansicht mag darauf hingewiesen werden, dass auch die Zusammensetzung des Axinites mit überraschender Genauigkeit durch die sehr einfache Formel $4\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + 5\dot{R}\ddot{S}i$ dargestellt wird, sobald man die Borsäure mit zu den Basen $\ddot{\dot{R}}$ rechnet.*) Es dürfte daher keineswegs gewagt erscheinen, dasselbe Verfahren auch für die Turmaline geltend zu machen, in welchen sich ja ohnediess die Borsäure auf die Seite der Basen stellt, um mit ihnen gemeinschaftlich das Rammelsberg'sche Gesetz zur Verwirklichung zu bringen.**)

Da die Basen $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$, wie wir später sehen werden, in äusserst verschiedenen Verhältnissen auftreten, so ist es wohl zweckmässig, für das in den Turmalinen dargestellte Doppelsalz einen Ausdruck von der Form:

$$m\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i^{n}$$

aufzustellen, in welchem m und n sehr verschiedene Werthe haben können. Diese generelle Formel muss nun aber, zufolge des Rammelsberg'schen Grundgesetzes, in *allen* Turmalinen der Bedingungsgleichung:

$$3m + 1 : 2m + 2n = 4 : 3$$

---

*) Setzt man z. B. $4\ddot{\dot{R}} = 2\ddot{\dot{A}}l + \ddot{\dot{F}}e + \ddot{\dot{B}}$, und $5\dot{R} = 4\frac{1}{2}\dot{C}a + \frac{1}{2}\dot{M}g$, so giebt diese Formel in 100 Theilen: 43,93 Kieselsäure, 16,29 Alumia, 21,68 Eisen- und Manganoxyd, 19,98 Kalkerde, 1,58 Magnesia und 5,54 Borsäure, in auffallender Uebereinstimmung mit Rammelsberg's Analysen.

**) Da die Krystallformen des Hydrargillites noch nicht sehr genau erforscht sind, so wäre es wohl möglich, dass sie mit denen des Sassolins isomorph befunden würden.

Genüge leisten, welche sich auf die einfachere Form

$$m = 8n - 3$$

zurückführen lässt, wesshalb denn $(8n-3)\dddot{R}\dot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i^n$ das allgemeine Schema für die chemische Constitution der Turmaline sein würde.

Die einfachsten Folgerungen, welche sich aus der Bedingungsgleichung $m = 8n - 3$ ergeben, sind aber:

1) dass für $n = {}^1/_2$, $m = 1$, und

2) dass für $n = 1$, $m = 5$

wird, was den beiden *speciellen* Formeln

$$2\dddot{R}\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i$$

und $$5\dddot{R}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i$$

entspricht, welche sich auch, um ein besonderes Gleichgewicht der Massen herzustellen,

$$10\dddot{R}\ddot{S}i + 5\dot{R}_2\ddot{S}i$$

und $$10\dddot{R}\ddot{S}i + 2\dot{R}\ddot{S}i$$

schreiben lassen würden. Diese beiden Formeln dürften wohl als die beiden *extremen*, ja vielleicht als die beiden *einzigen* Formeln für die Zusammensetzung der Turmaline zu betrachten sein; sie werden mit der grössten Genauigkeit durch die von Rammelsberg analysirten Varietäten No. 1 und No. 28 repräsentirt.

Dass sich aus der *generellen* Formel $m\dddot{R}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i^n$ noch mancherlei andere *specielle* Formeln ableiten lassen werden, welche alle dem Gesetze $m = 8n - 3$ genügen, diess bedarf kaum der Erwähnung; so wird z. B. für $n = {}^3/_4$, $m = 3$; für $n = {}^2/_3$, $m = {}^7/_3$. Um jedoch zu einer Entscheidung darüber zu gelangen, ob auch *diese*, oder ob irgend *andere* specielle Formeln wirklich zulässig sind, dazu ist es erforderlich, die Sauerstoffverhältnisse der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ (einschliesslich der Borsäure) in sorgfältige Erwägung zu ziehen.

Setzen wir den Sauerstoff der Basen $\dot{R} = 1$, so ergeben sich in den 29 von Rammelsberg analysirten und berücksichtigten Varietäten folgende Sauerstoffmengen der Basen $\dddot{R}$, welche wir nach ihren allmählich aufsteigenden Werthen geordnet haben, daher die Nummern, unter welchen Rammelsberg die Varietäten aufführt, etwas ausser ihrer Ordnung erscheinen.

Varietät Nr.	Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \ddot{R}$	Einfacheres Verhältniss.
1	1 : 3,104	1 : 3
3	1 : 4,087	1 : 4
5	1 : 4,233	
2	1 : 4,344	
6	1 : 4,429	
4	1 : 4,721	
7	1 : 4,782	
13	1 : 4,808	
12	1 : 4,861	
10	1 : 4,980	1 : 5
8	1 : 5,213	
14	1 : 5,797	
9	1 : 5,851	
11	1 : 6,014	1 : 6
17	1 : 7,484	
16	1 : 7,497	
15	1 : 7,893	1 : 8
22	1 : 8,137	
18	1 : 8,403	
19	1 : 9,147	1 : 9
23	1 : 9,258	
25	1 : 9,714	
24	1 : 10,05	1 : 10
20	1 : 10,43	
26	1 : 11,33	
21	1 : 13,55	
28	1 : 15,08	
27	1 : 15,49	1 : 15
29	1 : 16,39	

Bei dem Vertrauen, auf welches Rammelsberg's Analysen so gerechten Anspruch haben, würde es gewiss unbesonnen sein, an diesen Zahlen viel zu mäkeln, um sie *alle* auf *einfachere* Verhältnisse zurückzuführen. Im Gegentheile müssen wir uns möglichst an ihre Werthe halten, weil das Grundgesetz der Constitution aller Turmaline auf diesen Werthen beruht. Wir möchten uns kaum getrauen, bei anderen Varietäten eine solche Zurückführung vorzunehmen, als bei denjenigen, wo in vorstehender Tabelle die *einfacheren* Verhältnisse bereits daneben gesetzt worden sind, indem wir es nur da leichter nehmen zu dürfen glaubten, wo diese Basen $\dot{R}$ in sehr *geringer* Quantität auftreten, und daher schon kleine Fehler der Analysen einen grossen Einfluss auf die Zahlenverhältnisse ausüben.

Wenn wir also berechtigt, ja, wenn wir verpflichtet sind, den vorstehenden Zahlenverhältnissen eine grosse Genauigkeit zuzuerkennen, so ergiebt sich, dass zwischen den beiden *extremen* Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 eine grosse Menge von *mittleren* Verhältnissen vorkommt, welche zwar zum *kleinern* Theile durch *einfache* Zahlen ausgedrückt werden können, zum *grössern* Theile aber eine solche Reduction *nicht* zulassen. Den beiden extremen Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 entsprechen aber die beiden oben aufgestellten speciellen Formeln $2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i$ und $5\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i$.

Versuchen wir es nun, die den übrigen *einfachen* Zahlenverhältnissen entsprechende chemische Constitution, nach Anleitung der generellen Formel $m\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i^n$, darzustellen, so erhalten wir, vermöge des Gesetzes $m = 8n - 3$,

für das Verhältniss 1 : 4, $m = {}^4/_3$ und $n = {}^{13}/_{24}$
„ „ „ 1 : 5, $m = {}^5/_3$ und $n = {}^7/_{12}$
„ „ „ 1 : 6, $m = 2$ und $n = {}^5/_8$
„ „ „ 1 : 7, $m = {}^7/_3$ und $n = {}^2/_3$
„ „ „ 1 : 8, $m = {}^8/_3$ und $n = {}^{17}/_{24}$
„ „ „ 1 : 9, $m = 3$ und $n = {}^3/_4$
„ „ „ 1 : 10, $m = {}^{10}/_3$ und $n = {}^{19}/_{24}$,

von welchen Zahlen doch in der That nur wenige zu ansprechenden Formeln führen würden.

Bedenkt man aber, wie zwischen diesen *einfachen* Verhältnissen noch so viele *andere* Verhältnisse liegen, dass es fast den Anschein gewinnt, als könnte zwischen 1 : 3 und 1 : 15 fast *jedes* beliebige mittlere Verhältniss vorkommen, so möchte man wohl den Gedanken aufgeben, für jede *einzelne* Turmalin-Varietät eine *besondere* Formel hinzustellen; vielmehr wird man es für zweckmässiger erachten, die Sache so aufzufassen, dass es *zwei* Normal-Varietäten des Turmalins, oder zweierlei verschiedene Turmalin-*Substanzen* giebt, welche den Verhältnissen 1 : 3 und 1 : 15 entsprechen, und dass alle übrigen Varietäten als blosse *Gemische* dieser beiden Normal-Varietäten in *schwankenden* und *unbestimmten* Verhältnissen zu betrachten sind.

Nennen wir, der leichteren Uebersicht wegen,

die Turmalinsubstanz $2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}_2\ddot{S}i = t$
„ „ „ $5\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i + \dot{R}\ddot{S}i = t'$,

so stellen t und t' zwei, durch das Rammelsberg'sche Gesetz auf das Innigste *verschwisterte,* und kraft desselben Gesetzes *isomorphe* Verbindungen dar, welche sich in ganz beliebigen Verhältnissen vermischen können, ohne dass dadurch weder dem Isomorphismus, noch auch jenem Gesetze der geringste Eintrag geschieht. Denn gesetzt, ein solches Gemisch bestehe aus $xt + yt'$, so wird in selbigem der Sauerstoffgehalt sämmtlicher Basen:

$$8x + 16y = 4\,(2x + 4y),$$

und der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure:

$$6x + 12y = 3\,(2x + 4y),$$

also das Grundverhältniss 4 : 3 in keiner Weise alterirt, während sich das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{\ddot{R}}$ wie

$$2x + y : 6x + 15y$$

herausstellt. Setzt man dieses Verhältniss $= 1 : p$, was immer gestattet ist, so wird

$$(2p - 6)\,x = (15 - p)\,y,$$

woraus sich in jedem besonderen Falle die Zahlen x und y, d. h. die quantitativen Verhältnisse berechnen lassen, in welchen die *erste* Turmalinsubstanz und die *zweite* Turmalinsubstanz mit einander verbunden sind.

Für die von Rammelsberg analysirte Varietät No. 3 ist z. B. das Sauerstoffverhältniss der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{\ddot{R}} = 1 : 4$; folglich wird

$$2x = 11y, \text{ oder}$$
$$x : y = 11 : 2,$$

und diese Varietät entspricht daher der Zusammensetzung $11t + 2t'$.

In der von Rammelsberg analysirten Varietät No. 10 ist das Sauerstoffverhältniss der beiderlei Basen $= 1 : 5$; folglich wird

$$4x = 10y, \text{ oder}$$
$$x : y = 5 : 2,$$

d. h. *diese* Varietät besteht aus $5t + 2t'$. Die Varietät, in welcher das Sauerstoffverhältniss der beiderlei Basen $= 1 : 7$ wäre, würde genau aus *gleichen* Antheilen beider Turmalinsubstanzen bestehen.

Natürlich kann bei diesen Betrachtungen die besondere *qualitative* Zusammensetzung nicht zugleich mit erfasst werden,

weil solche von dem wechselnden Auftreten bald *dieser* bald *jener* isomorphen Bestandtheile abhängt, durch deren Verschiedenheiten sich auch die Differenzen des specifischen Gewichtes und mancher anderen physischen Eigenschaften hauptsächlich bestimmen. Die von Rammelsberg gebildeten 5 Gruppen beruhen theils auf wirklich stöchiometrischen, theils auf bloss qualitativen Verschiedenheiten der Zusammensetzung, und ihr Werth kann durch die hier versuchte Betrachtung in keiner Weise beeinträchtigt werden. Nur möchte eine *scharfe Abgränzung* dieser Gruppen, und eine *gesonderte Darstellung* derselben durch eben so viele stöchiometrische Formeln von unserem Gesichtspunkte aus *nicht* mit Consequenz durchzuführen sein. Da diese Gruppen mit auf die Sauerstoffverhältnisse der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{R}$ gegründet wurden, welche (auch nach Ausschluss der Borsäure) ausserordentlich schwankend sind, so dürfte wohl der Zuverlässigkeit der Analysen zu nahe getreten werden, wenn man diese Verhältnisse insgesammt auf die einfachen Verhältnisse 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 9 und 1 : 12 zurückzuführen versucht, indem man sich z. B. erlaubt, Verhältnisse wie 1 : 2,25 oder 1 : 3,34 = 1 : 3 zu setzen. So vortreffliche Analysen scheinen denn doch eine *genauere* Berücksichtigung ihrer *Zahlen* zu verdienen, als sie ihnen bei *solchen* Abrundungen zu Theil wird.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die hier versuchte Interpretation der Turmalin-Analysen sehr nahe mit demjenigen Verhältnisse zusammenhängt, welches Hermann unter dem Namen der *Heteromerie* eingeführt hat. Denn in der That ist es eine Art von Heteromerie, welche für die meisten Turmaline besteht. Allein die beiden heteromeren und isomorphen Substanzen sind durch ein *gemeinsames* chemisches *Grundgesetz* an einander *gekettet*, und in *unbestimmten* Verhältnissen mit einander *verbunden*. In *solcher* Weise dürfte der Begriff der Heteromerie wohl auch bei manchen anderen Mineralspecies seine Verwirklichung gefunden haben.*) Dass übrigens die Frage

*) Es scheint nämlich in allen Fällen der Heteromerie ein allgemeines *stöchiometrisches Gesetz* zu Grunde zu liegen, durch welches, wie in vorliegendem Falle durch das Rammelsberg'sche Gesetz, die verschiedenen Formeln an einander gekettet sind. Diess dürfte sich z. B. für die *Glimmer* bestätigen. Setzt man nämlich

nach der eigentlichen Zusammensetzung der *Kieselsäure* auf eine, der hier befolgten Ansicht *günstige* Weise beantwortet wird, diess dürfte aus den für den Axinit und die Turmaline aufgestellten Formeln hinreichend hervorgehen.

LVIII.

Ueber das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden.

Von

G. J. van Kerckhoff.

Als besonderen Abdruck aus den Berichten der Academie der Wissenschaften zu Wien 1851, hat Herr Dr. Schneider einen Aufsatz veröffentlicht über ein neues Verfahren bei der Abscheidung des Arsens aus organischen Substanzen. Einen Auszug dieser Notiz enthält die März-Nummer von Poggendorff's Annalen.

Die von Herrn Schneider vorgeschlagene Methode beruht auf der Eigenschaft der arsenigen Säure, sich bei Gegenwart von Chlormetallen und Schwefelsäure in Chlorarsen zu verwandeln, welches durch Destillation getrennt und dessen Bildung durch Anwesenheit organischer Stoffe nicht verhindert wird.

---

den Sauerstoff der Kieselsäure $= s$

„ „ der Basen $\dddot{R}$ $= r$

„ „ der Basen $\dot{R}$ $= \rho$

so ist in den meisten Kali- und Lithionglimmern

$$s = r + 3\,\rho,$$

worauf sich die generelle Formel $m\,\dddot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{S}i^{n}$ gründen lässt, in welcher die beiden Zahlen m und n nach der Bedingungsgleichung $n = \frac{m+3}{2}$ von einander abhängig sind. Eben so gilt für die meisten Magnesiaglimmer das Gesetz $s = r + \rho$,

Ein ganz ähnliches Verfahren zur Ausmittlung des Arsens ist von Hrn. Andr. Fyfe (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 55 S. 103) angegeben worden. Es unterscheidet sich nur dadurch, dass die arsenhaltige organische Materie zuerst mit Schwefelsäure vermischt, und das Chlornatrium allmählig zugesetzt wird, während Herr Schneider die Schwefelsäure zu der mit Kochsalz vermischten Substanz zufliessen lässt.

Ich wurde vor Kurzem durch eine gerichtlich-chemische Untersuchung, die ich mit Hrn. Apotheker van Ankum anstellte, und wobei wir, nach dem etwas modificirten Verfahren von Fresenius, die unzweideutige Gegenwart von Arsen darthun konnten, veranlasst, die Methode des Dr. Schneider einer Prüfung zu unterwerfen. Diese, gemeinschaftlich mit Herrn von Ankum angestellten Versuche haben keineswegs zu Resultaten geführt, die der angegebenen Methode günstig sind. Da nun eine neue, als richtig angepriesene Methode, wenn sie keine grössere Schärfe und Empfindlichkeit darbietet, nicht einer schon bekannten und vielfach erprobten vorgezogen werden soll, scheint es zur Beurtheilung derselben nicht unzweckmässig, die Ergebnisse unserer Versuche mitzutheilen.

Es ist einleuchtend, dass die relative Menge der angewandten Substanzen einen Einfluss auf die Bildung des Chlorarsens ausüben kann, da es bekannt ist, dass sich zwar aus arseniger Säure, Chlornatrium und Schwefelsäure, Chlorarsen darstellen lässt, aber auch, dass dieser letztere Körper sich mit Wasser wieder in arsenige Säure und Salzsäure umsetzt. Es wurden daher mehrere Versuche angestellt, wobei die Verhältnisse der angewandten Substanzen verschieden waren, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht. — Wir bemerken zuvor, dass die Reinheit der von uns gebrauchten Reagentien eigens dazu dargethan war.

I. 0,050 Grm. gepulverter arseniger Säure wurden, ohne Zusatz von organischer Substanz, mit 30 Grm. destillirtem Wasser und 1 Grm. gepulvertem Kochsalz in eine hohe gläserne Retorte zusammengebracht und mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure vermischt; der Inhalt der in einem Sandbade erhitzten Retorte wurde während anderthalb Stunden im Sieden erhalten; es waren ungefähr $^3/_5$ des Gesammtvolumens in die kalt gehaltene und mit

einer in ein Becherglas mündenden Röhre versehene Vorlage übergegangen.

Das Destillat, der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas während mehrerer Stunden ausgesetzt, gab einen sehr geringen gelben Niederschlag, der abfiltrirt und in Ammon gelöst wurde; diese alkalische Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Wärme nicht ganz bis zur Trockne eingedampft, der Rest mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und nachher unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure bis zur Austreibung der Salpetersäure erhitzt. Die so erhaltene Flüssigkeit gab im Marsh'schen Apparat einen schwachen metallisch glänzenden Arsenring.

Der klare, flüssige Rückstand in der Retorte wurde nun ebenfalls dem Schwefelwasserstoffstrome ausgesetzt und gab unmittelbar bei den ersten Gasblasen einen gelben Niederschlag, der bedeutend zunahm und, gesammelt, gewaschen und getrocknet, 0,061 Grm. wog. Diese 0,061 Grm. AsS_3 stellen 0,049 AsO_3 vor. Es hatte also die Hauptmenge des Arsens der Umwandlung in Chlorarsen widerstanden.

II. 0,050 Grm. gepulverter arseniger Säure wurden in wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und in eine Retorte gebracht, in welcher sich bereits 100 Grm. feingeschnittenen Herzens und 1 Grm. Kochsalz befanden, das Ganze darauf mit Wasser bedeckt (also mit einer grösseren Menge als beim ersten Versuch) und 3 Grm. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Nach einstündigem Kochen waren 36 Grm. Destillat übergegangen, welches durch einen zweistündigen Strom von Schwefelwasserstoffgas weder getrübt noch gelb gefärbt wurde.

Den Rückstand in der Retorte behandelten wir mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bis zur Entfärbung, dampften die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Austreibung der flüchtigen Chlorverbindungen ab, und unterwarfen sie der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wodurch gleich anfangs ein starker gelber Niederschlag entstand, der, wie beim ersten Versuch, in oxydirten Zustand übergeführt, mit salpetersaurem Silberoxyd und durch den Marsh'schen Apparat die Reactionen des Arsens lieferte.

III. Nun wurden 0,250 Grm. arseniger Säure auf dieselbe Weise wie beim zweiten Versuch, mit 80 Grm. Lungen, 15 Grm. Kochsalz und 12 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammenge-

bracht, nachdem die drei ersteren Substanzen mit einer sie nicht ganz bedeckenden Menge Wasser übergossen waren. — 30 Grm. des Destillats, welche nach $^3/_4$ Stunde Kochen übergegangen waren, gaben mit Schwefelwasserstoffgas einen hellgelben Niederschlag, der durch Cyankalium und Natron als Schwefelarsen erkannt wurde.

Zu der in der Retorte gebliebenen Masse wurden 15 Grm. Kochsalz und 16 Grm. concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, und die Mischung während zwei Stunden im Kochen erhalten. Die übergegangene Flüssigkeit, im Gewichte 65 Grm., erwies sich stark arsenhaltig.

Der Inhalt der Retorte bestand, nachdem er erkaltet war, aus einer harten, beinahe trocknen und schwarzen Masse, welche nicht herausgeschafft werden konnte, und desshalb in der Retorte selbst durch chlorsaures Kali, unter Zusatz der nothwendigen Menge Salzsäure, behandelt wurde. In der dadurch erhaltenen und filtrirten Flüssigkeit brachte ein sechsstündiger Strom von Schwefelwasserstoff einen bedeutenden Niederschlag hervor; dieser war so stark arsenhaltig, dass er, nach gehöriger Umsetzung in arsenige Säure, nebst anderen Reactionen einen sehr starken Arsenanflug im Marsh'schen Apparat und viele Flecken auf Porzellan hervorbrachte.

IV. 0,050 Grm. arseniger Säure, 80 Grm. Leber, 80 Grm. Kochsalz und 66 Grm. concentrirte Schwefelsäure, ohne den geringsten Zusatz von Wasser, allmählig erwärmt und während $1^1/_2$ Stunden im kochenden Aufwallen erhalten, lieferten ein farbloses Destillat, welches alsbald durch die ersten Gasblasen Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von der gelben Farbe des Schwefelarsens absetzte. Nach vollständiger Fällung auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, wog dieser Niederschlag 0,050, correspondirend mit 0,040 arseniger Säure. Es waren also $^4/_5$ der gebrauchten Arsenverbindung ins Destallat übergegangen.

Die rückständige Masse, auf gleiche Weise wie bei den vorigen Versuchen behandelt, zeigte im Marsh'schen Apparat einen bedeutenden Arsengehalt.

V. Wir haben endlich die Methode des Herrn Schneider noch geprüft mit einem Theile desselben Kinder-Cadavers, in dessen verschiedenen Organen wir die Gegenwart des Arsens

bereits dargethan hatten. Ein Viertel des Darmkanals wurde dazu abgesondert, mit 40 Grm. Chlornatrium und 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte während $^3/_4$ Stunden gekocht, und das dabei übergegangene Destillat mehrere Stunden lang einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der, behandelt wie beim ersten Versuch, im Marsh'schen Apparate einen höchst unbedeutenden, schwer zu unterscheidenden Anflug in der Röhre gab, jedenfalls zu gering um etwa eine weitere Reaction möglich zu machen. Dagegen wurde aus dem Retorten-Inhalte, nachdem er mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von Salzsäure behandelt war, auf die vorher angegebene Weise ein eben so starker Arsenring und gleich viele Flecken auf Porzellan erhalten wie bei der früheren Untersuchung.

Unsere Versuche weichen bedeutend von denen des Herrn Schneider ab. Wir haben allerdings gefunden, dass, bei geringem Wasserzusatz, bei Uebermaass von Chlornatrium und Schwefelsäure, ein Theil des Arsens sich als Chlorarsen verflüchtigt, aber es bleibt selbst nach 2 bis 3 stündigem Kochen immer nach Arsen im Rückstande der Destillation. Hr. Schneider hat dagegen angegeben, dass aus einem Gemenge von 80 Grm. Muskelfleisch, Leber und Milz und 2,46 Grm. Kochsalz, welches mit einem gleichen Volum Wasser übergossen und mit Schwefelsäure versetzt war, die bedeutende Quantität von 0,246 Grm. arseniger Säure nach $^3/_4$ Stunden ganz ins Destillat übergegangen war. Er hat aber dabei nichts Näheres bemerkt über die Weise, auf welche der Rückstand auf Arsen geprüft wurde. Die Vorschrift lautet wohl, dass man destilliren soll bis zum Punkte wo das Destillat keinen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff hervorbringt, doch darin liegt der Beweis nicht, dass der Rückstand arsenfrei sei.

Bei Gegenwart einer sehr geringen Quantität arseniger Säure in feuchten und zum Theil flüssigen organischen Substanzen ist das neue Verfahren wohl noch weniger zweckmässig, wie aus dem 5. Versuch hervorgeht.

Es kann indessen sein, dass bei oft wiederholtem Zusatz von Kochsalz und Schwefelsäure, nachdem die Hauptmenge des Wassers abdestillirt ist, das Arsen ganz in die Vorlage übergeht.

Dann aber verknüpft sich die Operation mit bedeutenden praktischen Schwierigkeiten.

Das Verfahren der Herren Schneider und Fyfe scheint, unseren Versuchen zu Folge, nicht geeignet, die bekannten Methoden zur Auffindung des Arsens, namentlich die von Fresenius und von Babo angegebene, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verdrängen zu können.

LIX.

Ueber die Amylonbläschen des Weizenkorns. *)

Von

O. Maschke.

(Den 21. Mai 1852 in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Bei einer mikroskopischen Untersuchung des keimenden Weizens wurde meine Aufmerksamkeit auf die sonderbare Beschaffenheit der Stärkekügelchen gelenkt, die in mir die Vorstellung von mehr oder minder zerstörten membranösen Bläschen hervorrief.

War jene Vorstellung richtig, so mussten diese Rudimente auch die bekannte Reaction auf Cellulose zeigen, nämlich das Blauwerden durch Befeuchten mit einer Jodlösung und nachherigem Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

---

*) Die mikroskopischen Untersuchungen sind mit einem höchst ausgezeichneten Instrumente von Plössl angestellt, das mir Hr. Geh. Rath Mitscherlich mit grösster Liberalität zur Disposition stellte.

Die benutzte Vergrösserung war:

Ocular No. 2. } 112fach; nach der Jacquin'schen
Objective 4, 5, 6 } Methode bestimmt.

Hinsichtlich der Zeichnungen bemerke ich, dass die Figuren 4—10 von dem Zeichenlehrer Hrn. Schmidt, die übrigen aber von mir aus freier Hand angefertigt worden sind.

In der That trat diese Reaction auf eine so ausgezeichnete Weise ein, mit Beibehaltung aller scharfen Umrisse des Objectes, dass an dem Vorhandensein eines aus Cellulose bestehenden, das Amylon umhüllenden Schlauches oder Bläschens kaum zu zweifeln war; doch war es immer wünschenswerth, auch auf anderm Wege dieses Resultat zu bestätigen, und den Schleier, der uns so lange die eigentliche Beschaffenheit der Stärkekügelchen verbarg, wo möglich nach allen Seiten hin zu lüften.

Die mikroskopische Untersuchung der Weizenstärke wird durch die unendliche Grösseverschiedenheit der einzelnen Stärkekügelchen bedeutend erschwert, indem die kleinern die grössern umgeben und zum Theil bedecken; man hat aber in der Operation des Schlemmens ein einfaches und sehr gutes Mittel sich Körnchen von demselben Durchmesser und ziemlicher Grösse zu verschaffen.

Ich übergehe hier die Beschreibung der Weizenstärke im natürlichen Zustande und verweise in dieser Hinsicht auf die frühern Arbeiten der Naturforscher *); das jedoch muss ich hinzufügen, dass sehr viele dieser linsenförmigen Körnchen ein Ansehen, wie Fig. 1, 2, 3 zeigen. Nach sorgfältigen Beobachtungen bei der geschlemmten sowohl, wie ungeschlemmten Stärke halte ich dafür, dass jenes zellige, oder vielmehr grubige Ansehen durch äussere Eindrücke der kleineren Stärkekörnchen hervorgebracht wird.

Um nun über die Structurverhältnisse der Weizenstärke Aufschluss zu erhalten, so erhitzte ich geschlemmte Stärke mit einer

---

*) Die mir bekannt gewordene Literatur über Amylon ist folgende:
Poggendorff's Annalen. Fritsche Bd. 32. S. 129.
dto. „ „ Bd. 37. S. 114.
Schleiden, Grundzüge der wissensch. Botanik. Bd. 1. S. 176.
Berg, pharmaceutische Botanik. Bd. 2. S. 473.
Bischoff, über die Stärke von Sarsaparilla und Hedychium in d. botanischen Zeitung. 1844.
J. Münter, über d. Stärke von Gloriosa u. Nuphar } botan. Zeitung 1845.
K. Müller, über Bildung des Amylons }
H. v. Mohl, Schriften botanischen Inhalts. Einige Beobachtungen über die blaue Färbung der Zellmembran durch Jod. S. 335.
Mulder, physiologische Chemie. Bd. 1. S. 214.
Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. Bd. 1. S. 328.

hinreichenden Menge Wassers unter stetem Umrühren mit einem Thermometer bis zum Kochen, doch so, dass ich bei 40, 50, 60, 70, 100° kleine Quantitäten abgoss und zur Untersuchung bei Seite stellte.

Die Stärkebläschen, welche vorher nur dann und wann, oder nur bei sehr guter Beleuchtung Ringe, ähnlich denen bei der Kartoffelstärke, sehen liessen, zeigten bei 40° und besonders bei 50° jene Ringe auf das schönste und deutlichste Fig. 4, 5. Es wechseln dunkle und helle, etwas breitere Ringe ab, oft in so grosser Anzahl und so gedrängt, dass es schwer hält, ihre Zahl zu bestimmen. Bei 60° sieht man bei vielen Stärkebläschen, indem eine Ausdehnung stattgefunden hat, statt jener zusammenhängenden Ringe, Kreise kleiner Körnchen, namentlich in der Mitte der Bläschen, auftreten: Fig. 6, 7; bei andern, die etwas stärker erhitzt werden, ist von den kleinen Körnchen wieder nichts zu sehen, dafür aber treten jetzt von den anfänglich so vielen Kreisen 3—5 recht deutlich hervor, wenn die Beleuchtung nur günstig ist. Fig. 8.

Ist die Temperatur bis 65°—70° *) gestiegen, so bemerkt man, dass durch das Aufquellen der Stärkebläschen ein Zerreissen stattgefunden hat und zwar in solcher Weise, wie etwa ein Schlauch durch Vergrösserung seines Inhalts aufplatzen würde; zuweilen bemerkt man neben und darunter liegend 3—4 Ränder solcher kreisförmigen Risse Fig. 9; die Durchsichtigkeit hindert jedoch zu bedeutend an genauerm Beobachten, und selbst ein Zusatz von geringen Mengen Jodlösung verhilft zu keiner deutlichen Vorstellung. **)

---

*) Es ist wohl kaum zu erwähnen nöthig, dass nicht alle Stärkekörnchen die beschriebenen Veränderungen genau bei den angegebenen Temperaturgraden zeigen; es hängt dieses zum grössten Theil davon ab, ob die Flüssigkeit während des Erwärmens gut oder schlecht umgerührt worden; im Allgemeinen erhielt ich aber bei jenen Temperaturen die schönsten Objecte.

Ich habe daher auch ohne Weiteres in einem Porzellannapf die Stärke mit der gehörigen Menge Wasser unter Umrühren erwärmt d. h. mit so viel Wasser, dass der sich später bildende Kleister dünnflüssig genug war.

**) Weiter unten wird gezeigt, dass eine in Wasser lösliche Modification des Amylon existire; wird eine solche Lösung mit festem Jod versetzt, so löst sich ein Theil desselben unter tiefer Bläuung der Flüs-

Die Stärke endlich, welche noch mehr und bis zum Kochen erhitzt worden, erscheint in eben der unregelmässigen Form, wie etwa ein zusammengefallener, faltiger Schlauch. Beim Befeuchten mit Jodlösung tritt hier aber eine höchst merkwürdige Erscheinung auf; das Mikroskop zeigt nämlich, dass nicht die ganze Masse blau gefärbt ist, sondern dass in einer blauen und wie es scheint körnigen Masse braun gefärbte, hin und her gewundene Schläuche liegen. Fig. 10.

Zum Gelingen dieser Reaction ist es nöthig, nur wenige Gran Stärke auf eine bedeutende Quantität Wasser zu nehmen.

Fügt man zu dem mit Jod befeuchteten Objecte ausserdem etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färben sich endlich auch die braunen Schläuche blau. Da aber diese Reactionen nur der Cellulose zukommen, so steht auch unwiderleglich fest, dass die Stärke von Cellulose umhüllt ist.

Die Erscheinungen, welche die Stärke beim Erhitzen mit Wasser zeigt: das Auftreten der Ringe, der kleinen Körnchen, der kreisförmigen neben und unter einander befindlichen Risse, lassen jedoch noch einige Schritte weiter thun. Das Räthselhafte dieser Erscheinungen verschwindet nämlich, wenn man annimmt, dass jene Stärkekörnchen *aus 3 — 5 in einander befindlichen Bläschen* bestehen, und *dass zwischen diesen das Amylon zum grössern Theile im körnigen Zustande abgesondert sei;* dann hätte das Auftreten und Verschwinden so vieler Ringe in dem Aufquellen des ringförmig abgesonderten, körnigen Amylons seinen Grund, und jene 3—5 zarten Kreise, die zuletzt übrig bleiben, sowie die kreisförmigen Risse verdankten ihr Dasein den in einander befindlichen Bläschen.

---

sigkeit auf; fügt man nun zu einer derartigen Lösung von Jodamylon: Jodkalium hinzu, so scheidet sich sehr bald das Jodamylon als intensiv blauer Niederschlag ab (der sich wieder in Wasser löst, sobald man ihn gehörig ausgewaschen.)

Da man jetzt aber in der Regel zum Erkennen des Amylons unter dem Mikroskope eine Lösung von Jod in Jodkalium anwendet, so geht daraus hervor, wie schon desshalb die Objecte ihre Durchsichtigkeit verlieren müssen.

Beiläufig erwähne ich, dass vielleicht obiges Verhalten des Jodamylons gegen Jodkalium dazu dienen dürfte, endlich über die Zusammensetzung des erstern bestimmten Aufschluss zu erhalten.

Lange habe ich vergeblich gesucht mit aller Schärfe die Existenz der eingeschachtelten Bläschen darzuthun, endlich gelang es aber durch folgenden höchst einfachen Versuch: Man befeuchtet nämlich auf einem Glasplättchen geschlemmte Stärkebläschen mit wenig Wasser und so wenig Jodlösung, dass die Bläschen selbst einige Zeit nach dem Befeuchten nicht tief gefärbt erscheinen, dann legt man das Deckgläschen darüber, und bringt an eine Seite desselben einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. *) Die Einwirkung der Säure ist momentan, man muss daher mit dem Beobachten sofort beginnen. Man sieht wie sich die schmutzig violette Farbe der Stärkebläschen in eine gelbbraune umwandelt, wie sich der Umfang derselben schlauchartig erweitert, Fig. 11, 12; das Bläschen färbt sich im Ausdehnen bläulich Fig. 13, man sieht in diesem ein zweites, drittes, oder mehrere in einander befindliche Bläschen auftreten, die alle blau gefärbt erscheinen Fig. 14, bis endlich in dem letzten, also innersten der Inhalt von schwach gelblicher Farbe unregelmässig angefressen längere Zeit der Einwirkung der Säure widersteht, Fig. 15; zuletzt verschwindet er entweder unter Erweiterung des umhüllenden innersten Bläschens vollständig Fig. 16, oder aber das innerste Bläschen und damit die übrigen zerplatzen an einer Stelle und der Inhalt wird unter sichtbarem Zusammenziehen der Bläschen (wie es die Beschaffenheit einer Membran nothwendig erfordert) herausgepresst; man sieht hernach zuweilen ganz deutlich den erzeugten Riss Fig. 17.

Ein Druck auf das Deckglas kann gleichfalls zum Beweise für das Vorhandensein der schachtelförmigen Bläschen *) dienen,

---

*) Ich benutzte Schwefelsäure von 1,78, also das dritte Hydrat $\dot{H}_2\ddot{S}$; siehe Mitscherlich, Bd. 1. Abthlg. 2. S. 33.

Die Einwirkung ändert sich hinsichtlich der Schnelligkeit und der Farbenfolge in etwas, wenn man das Verhältniss von Jod und Schwefelsäure zur Stärke und zum Wasser abändert; doch bedarf es nur geringer Uebung nach den obigen Angaben, um Objecte zu erhalten, die der Beobachtung recht günstig sind.

*) Bei den andern Stärkesorten existirt ein ganz ähnliches Verhältniss; so unterwarf ich einer beiläufigen Untersuchung: Sagomehl, afrikanisches und ostindisches Arrow-Root, Tapioca, Amylum von Curcuma, Hedychium, Gloriosa, Sarsaparilla, Solanum etc., die ich alle der Güte des Herrn Dr. Berg verdanke.

denn häufig findet man dann Objecte, deren Bläschen, an einer Stelle mit scharfem, klaffendem Riss aufgesprungen, ihren durch die Schwefelsäure zum Theil verflüssigten Inhalt ausströmen liessen. Dieser Inhalt hat dann ebenfalls eine blaue Farbe; woher dieses rührt, soll weiter unten gezeigt werden.

Um nun zu ermitteln, woher die übrigen Ringe ihren Ursprung verdanken, die, zwischen jenen Bläschen, anfangs zusammenhängend erscheinen, stärker erhitzt in der Regel Kreise von Körnchen darstellen und endlich verschwinden: erwärmte ich Kartoffelstärke *) mit einer hinreichenden Menge Wasser bis zu 65°, also bis ungefähr zu der Temperatur, wobei die Bläschen zerplatzen; das Ganze wurde mit soviel Wasser verdünnt, dass eine recht dünnflüssige Masse entstand, und sodann zum Absetzen bei einer Temperatur von 30—40° bei Seite gestellt. Nach zwölf Stunden wurde die ziemlich klare Flüssigkeit vermittelst eines Hebers abgezogen und filtrirt, was ohne alle Schwierigkeit geschah. Die nun vollkommen klare Flüssigkeit prüfte ich zuförderst mit Jodlösung, wodurch eine sehr intensiv blaue Färbung eintrat; Zusatz von einem gleichen Volumen absoluten Alkohols erzeugte eine weisse starke Trübung, die allmählich verschwand, indem sich ein flockiger, weisser Niederschlag zu Boden senkte.

Die Flüssigkeit zeigte *bei 14,°6 ein spec. Gew. von 1,001,*

*) Es wurde Kartoffelstärke gewählt, weil, wie es sich herausstellte, in der Weizenstärke Dextrin enthalten ist; das Dextrin ist wohl jedenfalls erst durch die Gewinnungsweise, bei der Trennung des Klebers, aus dem Amylon entstanden.

Dass dieses Dextrin nur zwischen den äussersten Bläschen befindlich ist, geht aus folgendem Versuche hervor: zerreibt man in einem Mörser trockne Weizenstärke *mässig,* fügt dann kaltes Wasser hinzu und filtrirt, so zeigt das Filtrat nur sehr wenig Amylon, im Verhältniss aber viel Dextrin; es entsteht nämlich auf Zusatz von Jodlösung eine violette bis rothbraune Färbung, und auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und einem Ueberschuss von Kali eine bläuliche Flüssigkeit; wird diese erhitzt, so scheidet sich beim Beginn des Kochens Cu ab.

Zerreibt man dagegen die Weizenstärke *anhaltender,* so zeigt das Filtrat jetzt viel Amylon und im Verhältniss wenig Dextrin.

Am sichersten gelingt durch Kupfervitriol der Nachweis von Dextrin in einer Amylonlösung, wenn man zuförderst einige Tropfen der Kalilauge hinzufügt und dann so viel der verdünnten Kupfervitriollösung, als noch die Flüssigkeit beim Umschütteln klar wird etc.

und drehte, obgleich keine Spur von Dextrin zugegen war, die Polarisationsebene 1° nach Rechts; es war also unzweifelhaft eine Lösung von Amylon.

Als ein Theil der Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft wurde, bildete sich eine Haut, und als sie völlig eingetrocknet war, erschien der Rückstand in dünnen Schichten gelblich durchsichtig; in Wasser quoll er auf und wurde so weiss und undurchsichtig, wie geronnenes Eiweiss; die davon abgegossene Flüssigkeit hatte sehr wenig Amylon aufgelöst und zeigte daher mit Jod nur eine schwach blaue Färbung; wurde aber noch einige Mal kaltes Wasser aufgegossen, so entstand in der Flüssigkeit auf Zusatz von Jod auch *nicht die leiseste Bläuung*. Kochte man dagegen den weissen Körper mit Wasser, so löste sich unstreitbar etwas auf, denn mochte man das kochende Wasser auch noch so oft erneuern, so brachte Jodlösung in der Flüssigkeit eine blaue, wenn auch *sehr geringe* Färbung hervor.

Befeuchtete man die weisse Substanz selbst mit Jodlösung, so färbte sie sich fast schwarz; in ganz dünnen Schichten aber bemerkte man unter dem Mikroskope zuerst eine schmutzig blaue Farbe, die bei mehr Jod in eine rothbraune überging; brachte man hierzu concentrirte Schwefelsäure, so entstand eine ähnliche Reaction, wie bei der Cellulose d. h. die Substanz wurde himmelblau gefärbt; *nur fand der bedeutende Unterschied statt, dass sie sich beim Blauwerden sofort verflüssigte.* In Kalilauge löste sie sich, namentlich beim Erwärmen sehr leicht auf; die einzelnen Stückchen nahmen dann zuförderst wieder eine völlig durchsichtige Beschaffenheit an, ähnlich, wie geronnenes Eiweiss, wenn es dem künstlichen Verdauungsprozess unterworfen wird. Die klare, wasserhelle Lösung dreht, *obgleich kein Dextrin vorhanden ist, die Polarisationsebene um mehre Grade nach Rechts* *); Jod erzeugt, in hinreichender Menge zugesetzt, eine intensiv blaue Färbung; schwefelsaures Kupfer bildet den bekannten blauen Niederschlag, der beim Kochen seine Farbe nicht verändert. Wird die alkalische Lösung mittelst einer Säure z. B. Essigsäure neutralisirt, so bleibt sie anfangs klar, nach

*) Die Angabe von Zahlenwerthen, sowie ein genaueres Studium der Eigenschaften der beiden Amylon-Modificationen muss ich aus Mangel an Musse späterer Zeit aufbewahren.

einigen Stunden hat sich aber fast alles Amylon als weisser Niederschlag abgesondert.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine in kaltem Wasser *lösliche* und *unlösliche* *) Modification des Amylon existire, von denen die letzte durch Lösungsmittel, wie z. B. Kalilauge, oder kochendes Wasser in die erste und umgekehrt die erste durch Abdampfen etc. in die letzte übergeführt werden kann.

In den Stärkebläschen präexistiren diese Modificationen **); denn zerreibt man sie und rührt sie mit einer hinreichenden

---

*) In welchem Zusammenhange dieses unlösliche Amylon mit dem Amyloid Schleidens und mit der Moosstärke steht, wäre noch zu erforschen.

**) Nachträglich machte ich die Bemerkung, dass eine völlig klare Auflösung der löslichen Modification des Amylons nach 6—8 Tagen sich trübt und schwach sauer reagirt; das Absetzen des weissen flockigen Niederschlages nimmt zu, bis endlich Jod in der Flüssigkeit fast gar keine Bläuung hervorbringt. Der Niederschlag ist die unlösliche Modification des Amylons.

Nach diesem Verhalten war es nöthig noch einen andern Beweis für die Präexistenz beider Modificationen in den Amylonbläschen zu führen; der folgende dürfte schlagend genug sein:

Uebergiesst man nämlich einen Ueberschuss von Stärkekleister mit kaltem Wasser, so muss die entstehende Auflösung eine bestimmte Quantität des löslichen Amylons enthalten; würde man nun die *Hälfte* des vorhin angewandten Stärkekleisters mit *derselben Menge* Wasser übergiessen, so müsste — vorausgesetzt, dass in den Bläschen nur lösliches Amylon und dass *Kleister* noch immer in *hinreichender Menge* vorhanden ist — die abfiltrirte Auflösung ebenfalls *dieselbe Quantität Amylon, wie vorhin*, enthalten. Es ist aber klar, dass, wenn die Lösung im letztern Falle nur die *Hälfte* gelöst enthält, obgleich im Absatze durch Kali und Jod noch eine bedeutende Menge Amylon nachzuweisen ist, in den Amylonbläschen eine gewisse Quantität von *löslichem* und *unlöslichem* Amylon enthalten sein muss.

Demgemäss wurde 1 Gewichtstheil Kartoffelstärke mit 16 Th. Wasser übergossen und bis 75° unter stetem Umrühren erhitzt.

Von diesem Kleister wurde

a) 1 Th. mit 8 Th. Wasser

b) ½ „ „ 8 „ „ übergossen,

und mehrere Stunden unter öfterm Umrühren stehen gelassen; dann wurde filtrirt und eine genau abgewogene Quantität der Lösung unter der Luftpumpe verdampft.

Menge *kalten* Wassers an, so erhält man eine Amylonlösung; im andern Falle kann man die Stärke von der löslichen Modification durch Ausziehen mit Wasser so befreien, dass die darüber stehende Flüssigkeit mit Jod auch nicht die geringste Bläuung giebt, während der Absatz sich mit *hinreichender Menge* Jod intensiv violettbraun färbt, in Kalilauge gelöst aber damit eine intensiv blaue Flüssigkeit giebt, sich also in eben der Weise verhält, wie das durch Eindampfen gewonnene in kaltem Wasser unlösliche Amylon.

Beim Ausziehen der Stärkebläschen durch Wasser verfuhr ich, wie folgt: die Stärke wurde mit Wasser bis 65° erhitzt, dann mit einer beträchtlichen Menge Wasser von 30°—40° übergossen und zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Absetzen geschah leicht und vollkommen; die klare Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgenommen und durch eine neue Quantität warmen Wassers ersetzt; dieses wurde so oft wiederholt, bis nur eine geringe Bläuung mit Jod eintrat, dann wurde Wasser von gewöhnlicher Temperatur angewandt.

Die ausgezogenen Stärkebläschen lassen unter dem Mikroskope bei günstiger Beleuchtung ganz deutlich einen körnigen Inhalt erkennen; werden sie mit *wenig* Jodlösung befeuchtet, so erscheinen sie blau, ihr Inhalt lässt sich dann aber schwer erkennen, und durch Druck auch nicht leicht herauspressen, weil die Körnchen durch das lange Uebergiessen mit Wasser stark erweicht sind und daher den Bläschen adhäriren; zuweilen aber gelingt es dennoch ganz gut.

Meine Bemühungen das lösliche Amylon im festen Zustande darzustellen, sind bis jetzt vergeblich gewesen; wird nämlich die

---

Für 100 Th. der Lösung erhielt ich in zwei Versuchen:

I. a) 0,112 Rückstand
   b) 0,078 „
II. a) 0,136 „
   b) 0,067 „

Man sieht also, dass eine Verdünnung der Lösung stattgefunden hat und zwar in demselben Verhältniss, als Stärkekleister weniger genommen wurde; dennoch enthielt der Absatz sowohl in a), wie in b) eine sehr beträchtliche Menge Amylon, das sich mit Leichtigkeit in Kali löste und dann auf Zusatz einer hinreichenden Menge Jod eine 2—3fache Menge Wasser, als vorhin angewandt worden, mit derselben Intensität färbte.

wässrige Stärkelösung bis zur Haut eingedampft und dann mit $^1/_2$—1 Volumen absoluten Alkohols vermischt, so sondert sich zwar Amylon in weisser flockiger Beschaffenheit aus, doch nie ist es mir gelungen, die ganze Quantität desselben wieder in Wasser zu lösen; beim Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine schneeige Masse, die sich gegen Wasser ganz ähnlich verhält.

Es scheint also, als könnte das lösliche Amylon nur in Auflösung existiren. Im gelösten Zustande müsste es also auch in den Stärkebläschen enthalten sein, und in der That weiss man, welche bedeutende Quantität Wasser in der Stärke enthalten ist; ich erhielt in dem einen Falle, als ich Weizenstärke bei 100° trocknete 10,1 p. C. Verlust, in dem andern Falle, als ich Weizenstärke unter die Luptpumpe brachte 14,03 p. C. Verlust.

Mit Gewissheit ergiebt sich nun, dass *jene zahlreichen bald hellen, bald dunklen Ringe, welche zwischen den eingeschachtelten Bläschen liegen von verschiedenen Modificationen des Amylon herrühren, dass die hellen Ringe der unlöslichen Modification der Stärke angehören, die in dicht neben einander liegenden Körnchen abgesondert ist, die dunklen Ringe aber der löslichen Modification, worin die erstern gleichsam eingebettet liegen.*

Was den sogenannten *Kern* der Stärkekügelchen anbetrifft, so lässt sich auch hierüber entscheiden und zwar nach jener Methode, die ich anwandte, um die Gegenwart der in einander befindlichen Bläschen darzuthun; am besten gelang mir die Beobachtung an dem Sagomehl und an dem ostindischen Arrow-Root. Da es nun hierbei nicht darauf ankommt, den ganzen Hergang der Einwirkung der Schwefeläure auf das Stärkekorn zu beobachten, so kann man sich mit aller Musse ein Kügelchen aussuchen, bei dem die Einwirkung schon bis zum innersten Bläschen vorgeschritten ist; man sieht dann das Amylon allmählich rings um den sogenannten Kern sich lösen, endlich wird an einer Stelle seines Umfangs die letzte Amylonschicht verflüssigt, es tritt dann eine Erscheinung ein, als schösse eine Flüssigkeit in einen leeren Raum, und kaum kann man jetzt die Stelle des Kerns in der noch übrig gebliebenen Masse erkennen, während sie früher fast so erschien, wie ein Luftbläschen. Kohlensäure oder gar atmosphärische Luft können aber in diesem Falle nicht

so momentan verschwinden; überdies hätte dann die Stärke auch unter der Luftpumpe ein anderes Verhalten zeigen müssen, da nach meinen Beobachtungen die Weizenstärke wenigstens nur undurchsichtiger wurde. Ein leerer Raum kann aber im Stärkebläschen offenbar nur durch Austrocknen einer Flüssigkeit entstanden sein; wir haben aber im Vorhergehenden gesehen, dass in der That Amylon im flüssigen Zustande vorhanden sein kann. Ich bin daher der Meinung, dass, je nach der Behandlung, welcher man die Stärke unterwirft, je nachdem man sie bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur trocknet, das was wir mit dem Worte „Kern, Kernpunkt" bezeichnen, *bald eine durch Austrocknen inhaltslose, bald eine mit Amylonflüssigkeit erfüllte, centrale Höhlung des innersten Bläschen sei.*

Schliesslich bemerke ich noch, dass, wenn man ungeschlemmte Weizenstärke bei recht günstiger Beleuchtung der Einwirkung von Jod und Schwefelsäure unterwirft, die kleinsten Körnchen in ihrem Innern gar keine Bläschen zeigen, wohl aber die etwas grössern, indem man bald eins, bald zwei derselben in zarten Linien erkennt.

Weitere Forschungen müssen nun herauszustellen suchen, ob die Bläschen *vor den Amylonschichten existiren,* indem die letztern durch die Lebensthätigkeit der erstern abgesondert werden, oder ob die innern Bläschen sich vermittelst des Amylons nach und nach aus dem *äussersten* gleichsam *herausbilden.*

LX.

Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker.

Von

Michaelis.

(Aus der Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie etc. mit spätern Zusätzen vom Verf. mitgetheilt.)

1. Ueber den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes.

Der Güte des Herrn Geheimrath Mitscherlich verdanke ich schon seit langer Zeit die Bekanntschaft mit seinem Polarisationsinstrumente und der Art seines Verfahrens bei Anwendung desselben.

Dieser Apparat besteht aus zwei Nicol'schen Prismen, von denen das erste der Lampe zunächst stehende, auf der der Lampe abgewendeten Seite mit einem Linsenglase von kurzer Brennweite versehen ist und feststeht, während das zweite zunächst dem Auge befindliche gedreht werden kann und mit einer Vorrichtung versehen ist, die Grösse der Drehung nach Graden zu bestimmen.

Zwischen der Linse des ersten Prisma's und dem zweiten Prisma befindet sich eine 200 Millimeter lange Röhre, die herausgenommen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und in ihre vorige Lage wieder eingelegt werden kann.

Das Verfahren des Herrn Geheimrath Mitscherlich besteht nun darin, dass er, wenn er die 200 Millimeter lange Röhre mit einer Zuckerauflösung gefüllt in das Instrument eingelegt hat, das drehbare Prisma so lange rechts dreht, bis dass der Apparat die Farbe von halb violett, halb roth zeigt.

Bis zum Herbste 1850 sind alle Polarisationsbestimmungen, welche ich im Folgenden anführen werde, mit einem solchen Apparate ausgeführt, der von mir aus zwei Nicol'schen Pris-

men zusammengestellt war, welche ich zu diesem Zwecke von Hirschmann in Berlin angekauft hatte.

Vom Jahre 1850 ab habe ich mich zu diesen Bestimmungen nicht nur eines von F. M. Boettcher in Berlin, Karlsstrasse No. 5 a. angefertigten Mitscherlich'schen Polarisationsapparates bedient, sondern dabei auch ein von J. G. Greiner jun. in Berlin, Friedrichsgracht No. 49, angefertigtes Soleil'sches Instrument angewendet.

Das von Greiner angefertigte Soleil'sche Instrument ist für eine Auflösung von einem Theile Zucker in drei Theilen Wasser angefertigt, so dass eine solche Auflösung in diesem Instrumente 100 p. C. angiebt, wenn man das Instrument auf 0 p. C. stellt, die beiden prismatischen Bergkrystallplatten durch ein Triebwerk soweit übereinander verschiebt, bis dass die Farbe, welche in der linken Hälfte des Sehfeldes war, in der rechten Hälfte des Sehfeldes zum Vorschein kommt, während die Farbe, die in der rechten Hälfte des Sehfeldes war, in der linken Hälfte des Sehfeldes erscheint; dann aber die Platten in entgegengesetzter Richtung bewegt, bis die beiden Hälften des Sehfeldes gleich gefärbt erscheinen.

Eine Auflösung von einem Theile Zucker in drei Theilen Wasser hat nach Niemann bei $17\frac{1}{2}^0$ Celsius 1,1056 spec. Gewicht und polarisirt in einem Mitscherlich'schen Apparat 39^0 rechts. Bei einer solchen Auflösung sind demnach 39^0 rechts im Mitscherlich'schen Apparate gleich 100 p. C. nach Soleil.

Eine Auflösung von Zucker, die 15 p. C. Zucker enthält, hat nach Niemann bei $17\frac{1}{2}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirt im Soleil'schen Apparat 57,5 p. C. und im Mitscherlich'schen Apparate 23^0 rechts. Bei einer Auflösung von diesem spec. Gewicht sind demnach 57,5 p. C. Soleil oder 23^0 rechts Mitscherlich gleich 15 p. C. Zucker.

Mehrere Jahre hatte ich die Quantität des Zuckers im Rübensafte mit dem oben angegebenen Mitscherlich'schen Instrumente auf die Weise bestimmt, dass ich 400 Grm. Rübensaft in einem silbernen Kessel mit silbernem Löffel auf eben die Weise, wie es in den Fabriken geschieht, mit Kalk der Scheidung unterwarf, und die geschiedene Masse erkalten liess; hierauf zu derselben so lange Wasser setzte, bis das Gewicht der entstandenen Mischung gleich wurde dem Gewichte des in Arbeit ge-

nommenen Saftes und des zur Scheidung erforderlichen Kalkes, demnächst aber diess Gemisch auf ein Filter gab, zu dem Filtrate 50 p. C. Knochenkohle hinzusetzte, diese Mischung nach einiger Zeit wieder filtrirte, und die Temperatur, das spec. Gewicht und die Polarisation dieser Flüssigkeit bestimmte.

Durch einen Versuch hatte ich mich überzeugt, dass auf diese Weise in kürzerer Zeit dasselbe Resultat erhalten wird, als wenn man die geschiedene Saftmasse auf ein Filter bringt, auf dasselbe, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, so lange Wasser giesst, bis die filtrirte Flüssigkeit das Volum des in Arbeit genommenen Saftes hat; ferner dieser Flüssigkeit 50 p. C. Knochenkohle hinzufügt und aufs Neue die Mischung auf ein Filter bringt und so lange Wasser nachgiesst, bis das Volum des gewonnenen Filtrats dem Volum des in Arbeit genommenen Saftes entspricht.

Im Jahre 1848 theilte mir nun der Herr Geheimerath Mitscherlich noch ferner mit, dass sich die Quantität des Zuckers im Rübensafte sehr schnell durch Polarisation auf die Weise bestimmen liesse, dass man 100 Cubikcentimeter Rübensaft mit 10 C. C. Bleiessig vermische, die Mischung filtrire, die Drehung der vollkommen wasserhellen Flüssigkeit nach rechts ermittele und zu dem gefundenen Resultate den 10ten Theil desselben hinzurechne.

Diess Verfahren ist für die Rübenzuckerfabrication nicht bloss wegen der Kürze der Zeit, in welcher es ausgeführt werden kann, sondern hauptsächlich in anderer Beziehung von grossem Werthe.

Durch das Verfahren, welches ich vor der Mittheilung des Herrn Geheimerath Mitscherlich befolgte, wird offenbar nur der Zuckergehalt des geschiedenen Saftes ermittelt, so dass, wenn durch die Operation der Scheidung im Safte Zucker zerstört wird, im Safte mehr Zucker enthalten sein muss, als sich durch den Versuch ermitteln lässt. Bei dem Verfahren des Herrn Geheimerath Mitscherlich kann auf keine Weise an eine Zerstörung von Zucker gedacht werden; darum ist das von dem Herrn Geh. Mitscherlich angegebene Verfahren von grossem Werthe, weil durch dasselbe der wahre Zuckergehalt im ausgepressten Rübensafte ermittelt werden kann und weil nach dieser Ermittelung durch das von mir angewandte Verfahren nun ferner

ermittelt werden kann, ob und wie viel Zucker bei den jetzt üblichen Scheidungen verloren geht.

Nachdem ich nun auch bei dem Mitscherlich'schen Verfahren ermittelt hatte, dass 100 C. C. Saft, wenn sie mit 10 C. C. Bleiessig gemischt werden, eine Flüssigkeit geben, die dieselbe Polarisation zeigt, als eine Flüssigkeit, welche aus 100 C. C. desselben Rübensaftes und 10 C. C. Bleiessig dadurch erhalten wird, dass die Mischung auf ein Filter gegeben und auf das Filter so lange Wasser gegossen wird, bis die abgelaufene Flüssigkeit den Raum von 110 C. C. annimmt: so wurde zur Ermittelung, wie viel Zucker bei der Scheidung verloren gehe, das Verfahren des Herrn Geh. Mitscherlich genau so, wie er mir dasselbe mitgetheilt hatte, angenommen.

Bei einigen der aufzuführenden Versuche habe ich jedoch das Verhältniss des Zusatzes an Bleiessig in der Art abgeändert, dass ich auf 90 C. C. Saft 10 C. C. Bleiessig genommen habe, wobei dann der beobachteten Drehung $^1/_9$ derselben hinzugerechnet werden musste.

Am 22. September 1848 wurden 3 Rüben zerrieben und ausgepresst. Der ausgepresste Saft hatte bei $14^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,0575.

100 C. C. dieses Saftes gaben mit 10 C. C. Bleiessig vermischt, durchs Filtriren eine Flüssigkeit, die 12^0 r. polarisirte, welches durch Hinzurechnung des 10 Theiles dieser Drehung eine Polarisation des Saftes von $13{,}2^0$ rechts giebt. 400 Grm. dieses Saftes wurden in einem silbernen Kessel mit rundem silbernen Löffel zum Umrühren versehen auf die Weise der Scheidung unterworfen, dass in den Saft von einer Kalkmilch aus einem Theile gebrannten Marmor und 4 Theilen Wasser so lange in kleinen Portionen gegeben wurde, bis der Saft nach dem Umrühren mit dem Löffel das Curcumapapier stark bräunte, worauf etwas des Saftes in dem Löffel vermittelst einer Spiritusflamme zum Aufkochen gebracht wurde, um nachzusehen, ob auch nach dieser Erhitzung eine starke Kalkhaut vorhanden wäre. War diess nicht der Fall, so wurde der Saft im Löffel in den Kessel zurückgegeben, der ganzen Saftmenge noch ferner Kalk zugesetzt, bis eine auf die angegebene Weise aus derselben genommene Probe eine starke Kalkhaut zeigte, wobei jedesmal der im Löffel aufgekochte Saft dem noch nicht aufgekochten beigemischt wurde.

Zur Erzeugung einer starken Kalkhaut waren bei dem heutigen Versuche 8 Grm. Kalkbrei nöthig; die Scheidung war daher mit 1,6 Grm. Kalk bewirkt worden.

Nachdem die geschiedene Masse erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch Wasser auf 401,6 Grm. gebracht und die Mischung auf ein Filter gegeben, die durchgelaufene Flüssigkeit mit 50 Procent feingemahlener Knochenkohle sechs Stunden lang unter wiederholtem Umschütteln in Berührung gesetzt und abermals filtrirt. Die gewonnene Flüssigkeit hatte bei $14^1/_2{}^0$ C. Temperatur ein specifisches Gewicht von 1,0405 und polarisirte 11^0 rechts.

Da bei diesem Versuche die geschiedene Flüssigkeit genau die Polarisation der mit $^1/_{10}$ Bleiessig versetzten Flüssigkeit hatte, so folgt aus demselben, dass durch die Scheidung der 11te Theil des Zuckers im Rübensafte zerstört worden war.

Am 25. September 1848 wurde dieser Versuch noch einmal wiederholt; der ausgepresste Saft hatte bei 15^0 C. ein specifisches Gewicht von 1,0675. 100 C. C. Saft und 10 C. C. Bleiessig gaben gemischt und filtrirt eine Flüssigkeit, die 19^0 rechts polarisirte. Die Polarisation des Saftes, wenn zu jener Drehung der zehnte Theil hinzugerechnet wird, betrug demnach $20{,}9^0$ rechts. 400 Grm. dieses Saftes wurden (indem aus Versehen bei der Scheidung etwas zu viel Kalk hinzugesetzt worden war) mit 10 Grm. Kalkmilch (= 2 Grm. Aetzkalk) geschieden. Nachdem die geschiedene Masse erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch das Hinzusetzen von Wasser auf 402 Grm. gebracht und nun filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,066; sie wurde, nachdem sie mit 50 p. C. feiner Knochenkohle 6 Stunden in Berührung gelassen war, filtrirt. Diese Flüssigkeit hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gewicht von 1,0595 und polarisirte 19^0 rechts. Es zeigte sich also auch in diesem Versuche, dass bei der Scheidung der 11te Theil des Zuckers des Rübensaftes eine Zerstörung erlitten hatte.

Wir wollen uns über den zweiten Versuch, bei welchem die angewendeten Rüben reifer gewesen waren, als im ersten Versuche, eine genauere Vorstellung zu machen suchen.

Nach Niemann enthält eine Zuckerauflösung von 1,060 spec. Gewicht bei $17^1/_2{}^0$ C. 15 p. C. Zucker. In dem vorstehenden Versuche hatten wir es bei der Polarisation mit einer

Auflösung zu thun, deren spec. Gewicht diesem spec. Gewichte sehr nahe kam. Eine Zuckerauflösung, die 15 p. C. Zucker enthält, polarisirt in dem Instrumente von Mitscherlich 23° rechts, in dem Soleil'schen Apparate 57,5 p. C. Nach dem Mitscherlich'schen Verfahren der Prüfung des gepressten Rübensaftes waren hiernach im untersuchten Rübensafte (da 23 : 20,9 = 15 : 13,63 sich verhalten) 13,63 p. C. Zucker, während der geschiedene Saft bei gleichem Volum (13 : 19 = 15 : 12,39) von den 13,63 p. C. Zucker nur noch 12,39 p. C. enthielt, so dass der Saft durch die Scheidung 1,24 p. C. vom Safte an Zucker verloren hatte.

Am 10. September 1850 wurden drei Rüben zerrieben und ausgepresst; der Saft hatte bei 14° C. 1,05804 spec. Gewicht. 100 C. C. wurden mit 10 C. C. Bleiessig gemischt, filtrirt. Das Filtrat polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66°. Rechnet man den 10ten Theil hierzu, so würde der Saft nach Soleil 42,9 p. C., Mitscherlich 17,23° polarisiren und darnach nach Soleil 11,19 p. C. Zucker, Mitscherlich 11,23 p. C. Zucker enthalten. Denn

$$57{,}5 : 15 = 42{,}9 : 11{,}19 \text{ und}$$
$$23 : 15 = 17{,}23 : 11{,}23.$$

500 Grm. Saft wurden mit 4 Grm. Aetzkalk bis auf 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das ursprüngliche Gewicht = 504 Grm. durch Zusatz von Wasser hergestellt, dann filtrirt. Das Filtriren ging weit langsamer, als bei einem durch Aufkochen geschiedenen Safte von Statten.

140 Grm. des Filtrats wurden mit 70 Grm. Knochenkohle versetzt und nach 2 Stunden filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 15° C. 1,05130 spec. Gewicht, polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66° rechts.

140 Grm. des geschiedenen Saftes wurden so lange mit Kohlensäure behandelt, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst war. Die Flüssigkeit wurde jetzt aufgekocht und nach dem Erkalten durch Wasserzusatz wieder auf 140 Grm. gebracht.

Zu diesen 140 Grm. wurden 70 Grm. Knochenkohle gegeben und nach 2 Stunden filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 15° C. 1,0524 spec. Gewicht und polarisirte nach Soleil 39 p. C., Mitscherlich 15,66° rechts.

Hiernach enthielt die geschiedene Flüssigkeit sowohl nach der Behandlung mit Kohle, als mit Kohlensäure und Kohle nach Soleil

$$57{,}5 : 39 = 15 : 10{,}17,$$

nach Mitscherlich $23 : 15{,}66 = 15 : 10{,}21$.

Wenn nun der gepresste Saft enthielt

nach Soleil 11,19 p. C., nach Mitscherlich 11,23 p. C.,

der geschiedene enthielt

nach Soleil 10,17 p. C., nach Mitscherlich 10,21 p. C.,

Rest 1,02, 1,02,

so ist nach beiden Bestimmungen durch die Scheidung von Rousseau von dem in 100 Theilen Saft enthaltenen Zucker der 11te Theil zerstört worden, oder mit andern Worten: 100 Theile Saft haben in diesem Versuche durch die Scheidung nach Rousseau 1,02 p. C. Zucker verloren.

Am 12. September 1850 wurden 3 Rüben zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 13° 1,0669 spec. Gewicht.

100 C. C. Saft und 10 C. C. Bleiessig wurden gemischt und die Mischung filtrirt. Das Filtrat polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19° rechts oder mit Hinzurechnung des 10ten Theils der gefundenen Polarisation nach S. 52,8 p. C., M. 20,9° rechts.

Der Rübensaft enthielt hiernach nach

Soleil $57{,}5 : 52{,}8 = 15 : 13{,}77$ p. C.,

Mitscherlich $23 : 20{,}9 = 15 : 13{,}63$ p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 2 Grm. Kalk durch Aufkochen geschieden. Die Scheidung war nicht schön. Die geschiedene Masse wurde nach dem Erkalten auf 402 Grm. durch Wasserzusatz gebracht, jetzt filtrirt. 188,2 Grm. des filtrirten Saftes wurden mit 94,1 Grm. Knochenkohle gemischt, filtrirt.

Das Filtrat hatte bei 13° C. 1,05930 spec. Gewicht und polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19° rechts.

201 Grm. des geschiedenen Saftes wurden ferner so lange mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Die Flüssigkeit wurde jetzt aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 201 Grm. Gewicht gebracht, mit 100,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt.

Die Flüssigkeit hatte bei 13° C. ein spec. Gewicht von 1,05970 und polarisirte nach Soleil 48 p. C., Mitscherlich 19° rechts.

Der geschiedene Saft enthielt demnächst nach

Soleil 57,5 : 48 = 15 : 12,52 p. C. Zucker,

Mitscherlich 23 : 19 = 15 : 12,39 „ „

Hiernach waren in dem Rübensafte nach

Soleil 13,77 p. C., Mitscherlich 14,63 p. C. Zucker,

in d. geschiedenen 12,52 „ „ 12,39 „ „

Rest 1,25 „ „ 1,24 „ „

Es waren also vom Safte gerechnet an Zucker bei dieser Scheidung nach dem S. Apparate 1,25% und nach dem M. Apparate 1,24% an Zucker verloren gegangen oder mit andern Worten, es hatte der Saft auch bei dieser Scheidung den 11ten Theil seines Zuckergehalts verloren. Es wurde hiernach durch die so eben beschriebenen beiden letzten Versuche nicht nur für die gewöhnliche Art der Scheidung das Resultat der ersten beiden im Jahre 1848 angestellten Versuche, dass nämlich bei dieser Scheidung der 11te Theil des im Safte befindlichen Zuckers verloren gehe, bestätigt, sondern auch für die Scheidung nach Rousseau nachgewiesen, dass auch bei dieser Art des Scheidens der 11te Theil des in dem Safte befindlichen Zuckers eine Zerstörung erleide. Ich bin bemüht gewesen, ein Scheidungsverfahren aufzufinden, bei dem ein Verlust von Zucker nicht stattfinden könne; mein neues mir patentirtes Verfahren gewährt ausser anderen Vortheilen hauptsächlich den, dass bei ihm, wenn mein Mittel bei der Scheidung angewendet wird, nicht ferner mehr bei der Scheidung von einem Verluste an Zucker die Rede sein kann.

2. *Ueber die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkali's und des kohlensauren Kali's auf den Zucker.*

Um die Quelle aufzufinden, welche schon bei der Scheidung des Rübensaftes einen so bedeutenden Verlust an Zucker herbeiführt, wie er aus den Versuchen hervorgegangen war, welche ich zur Bestimmung dieses Verlustes angestellt hatte und um ferner auch über andere Erscheinungen, welche bei der Rübenzuckerfabrication vorkommen, Aufschluss zu erhalten, habe ich für nöthig gehalten, mich mit Versuchen über die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkali's und des kohlensauren Kali's auf den Zucker zu beschäftigen. Diese Versuche wurden in der Art angestellt, dass ich mich zur Bestimmung der Einwirkung jener

Substanzen auf den Zucker ebenfalls der Lichtpolarisation bediente.

Meine Versuche sind nun folgende:

1. Einwirkung des Kalkes auf den Zucker.

100 Grm. Zucker wurden in 200 Grm. Wasser aufgelöst. Zu dieser Auflösung wurden 4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor gebracht, indem sie mit Wasser gelöscht durch Wasser in die Zuckerauflösung gespült wurden, bis dass zu diesem Verfahren 98 Grm. Wasser verwendet worden waren und das Gewicht der kalkhaltigen Zuckerauflösung 402 Grm. betrug. Die so gebildete kalkhaltige Zuckerauflösung war trübe: sie wurde unter fortwährendem Umrühren bis zu 70° R. erwärmt. Hierbei wurde die Auflösung klar und blieb es nach dem Erkalten.

Nachdem so viel Wasser hinzugefügt worden war, dass das Gewicht der Auflösung wieder 402 Grm, betrug, hatte die filtrirte Auflösung bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gew. von 1,1203 und polarisirte nach S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

201 Grm. dieser Auflösung wurden mit Kohlensäure gefällt. Die Kohlensäure veränderte Anfangs die Flüssigkeit in der Art, dass sie einem Buchbinderkleister ähnlich sah. Durch längeres Hinzuströmen von Kohlensäure wurde die Masse wieder flüssig, bräunte endlich das Curcumapapier nicht mehr, sondern röthete das Lackmuspapier, wobei dann der Kalk sich wieder zu lösen anfing. Bei diesem Zeitpunkte wurde das Einströmen der Kohlensäure aufgehoben, die Flüssigkeit bis 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten auf das Gewicht von 203,564 Grm. *) gebracht und nun filtrirt.

Das Filtrat hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. ein spec. Gew. von 1,10548 und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor,
298 Grm. Wasser

*) Die Vergrösserung des Gewichts entspringt aus dem Hinzutreten der Kohlensäure. Es hätte aber auch noch 1 Grm. Wasser mehr hinzugesetzt werden können, um in der Auflösung genau auf 100 Theile Zucker 300 Theile Wasser zu haben; ich habe jedoch diesen Zusatz unterlassen.

wurden, wie vorhin gemischt, unter fortwährendem Umrühren bis 70° R. erwärmt; hierauf wurde die Auflösung aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von Wasser das Gewicht der Auflösung auf 402 Grm. gebracht. Etwas der Auflösung wurde filtrirt. Die filtrirte Auflösung hatte bei 14° C. 1,12120 spec. Gew. und erschien in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt; ihre Polarisation betrug nach

S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

284,35 Grm. wurden wie die vorige Flüssigkeit mit Kohlensäure gefällt, gekocht, nach dem Erkalten durch Wasser bis zu 286,563 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $14^1/_2$° C. 1,10735 spec. Gewicht, war in der Polarisationsröhre fast wasserhell und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. gebrannter carrarischer Marmor

wurden wie früher gemischt, und bis 70° R. erwärmt, hierauf wurde die Flüssigkeit bis zu 83° R. eingekocht; die eingekochte Masse wurde in Wasser gelöst und durch Wasser auf 402 Grm. Gewicht gebracht.

Etwas dieser Auflösung wurde filtrirt. Das Filtrat hatte bei 15° C. 1,12085 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war das Filtrat unmerklich gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 95%, M. 37° rechts = 94,87% Zucker.

323,3 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure behandelt, bis der gebildete kohlensaure Kalk sich wieder zu lösen anfing. Hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht, zum Erkalten hingestellt und nach dem Erkalten durch Wasser auf 325,816 Grm. Gewicht gebracht. Filtrirt hatte die so gebildete Zuckerauflösung bei 15° C. 1,10675 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war ihre Farbe fast wasserhell. Sie polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4,2 Grm. gebrannter Marmor

wurden wie im vorigen Versuche behandelt und bis zu 94° R. eingekocht. Die eingekochte Masse wurde in Wasser gelöst und die Lösung durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Etwas von dieser Flüssigkeit wurde filtrirt; die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,1211 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine schwache gelbliche Farbe, und polarisirte nach

S. $94^1/_2\,\%$, M. $36^3/_4{}^0$ rechts $= 94{,}2\,\%$ Zucker.

322,52 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, bis der Niederschlag sich wieder aufzulösen schien; hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht und nach dem Erkalten durch Wasser auf 325,154 Grm. gebracht; hierauf wurde filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,10695 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war sie fast wasserhell; sie polarisirte nach

S. $100\,\%$, M. 39^0 rechts $= 100\,\%$ Zucker,

298 Grm. Zucker,
4 Grm. Aetzkalk,
0,033 „ Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemengt, indem das Eisenoxyd als Eisenoxyd-Hydrat dadurch in die Flüssigkeit gebracht wurde, dass eine Auflösung von Eisenchlorid, die durch Fällung mit Ammoniak 0,033 Grm. Eisenoxyd gegeben hätte, mit Ammoniak gefällt und der ausgewaschene Niederschlag zugleich mit dem Kalke in die Auflösung von 100 Grm. Zucker und 200 Grm. Wasser gespühlt wurde.

Das gebildete Gemisch wurde bis 70^0 R. erwärmt; Kalk und Eisenoxyd lösten sich gänzlich auf.

Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der Auflösung auf 402,033 Grm. gebracht. Die Auflösung war gelblich gefärbt.

200,815 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, zum Erkalten hingestellt, auf 203,376 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit war ungefärbt, hatte bei $14{,}5^0$ C. 1,1045 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. $100\,\%$, M. 39^0 rechts $= 100\,\%$ Zucker.

200,815 Grm. der zuerst gebildeten Flüssigkeit wurden aufgekocht und dann wie die unaufgekochte Flüssigkeit behandelt; die gewonnene Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei $14^1/_2{}^0$ C. 1,1045 spec. Gew. und polarisirte nach

S. $100\,\%$, M. 39^0 rechts $= 100\,\%$ Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. Aetzkalk,
0,040 Grm. Eisenoxyd

wurden gemischt und das Gemisch bei 70° R. erwärmt. Die Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile getheilt; der eine dieser Theile wurde sofort durch Kohlensäure gefällt, aufgekocht und durch Zusatz von Wasser auf 203,584 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei 16,5° C. 1,1058 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

Der zweite Theil dieser Flüssigkeit wurde aufgekocht und wie der erste Theil behandelt. Die gewonnene Flüssigkeit war wasserhell und hatte bei 16,5° C. 1,10595 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 100%, M. 39° rechts = 100% Zucker.

100 Grm. Zucker,
298 Grm. Wasser,
4 Grm. gebrannter Marmor

wurden vorsichtig gemischt und bis 95° R. eingekocht; bei dieser Temperatur entstanden bräunliche Stellen in der Masse, welche eine Zersetzung des Zuckers angaben.

Die vorstehenden Versuche lehren:

1) dass, wenn Kalk in eine verdünnte Zuckerauflösung gebracht wird, welche mehr Zucker enthält, als sich mit dem Kalke chemisch verbinden kann, (welches auf 1 Th. Kalk 6,08 Th. Zucker beträgt), dass dann der Zucker, welcher sich mit dem Kalke verbindet, einen Theil seiner Polarisationseigenschaften verliert, so dass von diesen 6,08 Th. 1,25 Th. zu polarisiren aufhören.
2) Wird der Kalk durch eine Säure neutralisirt, so kommen die Polarisationseigenschaften des Zuckers, welcher in der Verbindung mit dem Kalke gewesen war, wieder ganz zum Vorschein.
3) Dieselbe Erscheinung findet selbst dann statt, wenn der Kalk mit der Zuckerauflösung bis auf 94° R. eingekocht wurde.
4) Bei 95° R. treten Zersetzungen des Zuckers ein.
5) Die Gegenwart von Eisenoxyd ist ohne Einfluss auf diese Erscheinungen, und wird das in der Zuckerlösung bei Gegenwart von Kalk aufgelöste Eisenoxyd, wenn die Fällung des Kalkes mit Kohlensäure bewirkt wird, mit dem kohlensauren Kalke gefällt.

2. Einwirkung des Aetzkali's auf den Zucker.

Eine frisch bereitete Kalilauge, die ein spec. Gew. von 1,077 hatte und demnach 6,33% Kali enthielt, wurde zu folgenden Versuchen verwendet:

100 Grm. Kalilauge (deren Volum 92,85 betrug = 6,33 Gr. Aetzkali,
7,15 „ Wasser,
200,00 „ Wasser,
100,00 „ Zucker,
407,15 Grammen

wurden gemischt.

Bei 24° C. hatte die Auflösung 1,12290 spec. Gew. Sie polarisirte nach

S. 94%, M. 36° rechts = 92,31% Zucker.

96,45 Grm. dieser Auflösung wurden mit 3,953 Borsäure gemischt. Die Auflösung hatte bei 24° C. 1,1352 spec. Gew. und polarisirte nach

S. 92%, M. 34° rechts = 87,18% Zucker.

Der Rest der Auflösung wurde bis 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde diese Auflösung zu dem früheren Gewichte gebracht. Sie hatte in der Röhre eine bräunlich-gelbliche Färbung.

Bei 24° C. Temperatur hatte sie 1,1236 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 94%, M. 35° rechts = 89,75% Zucker.

96.45 Grm. wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt. Bei 24° C. hatte die Auflösung 1,13514 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 92%, M. 33° rechts = 84,61% Zucker.

100,000 Grm. Kalilauge,
7,15 „ Wasser,
200 „ Wasser und
100 „ Zucker

wurden gemischt und aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit durch Wasser zu dem früheren Gewichte gebracht. In der Röhre zeigte die Flüssigkeit eine stärkere bräunlich-gelbe Färbung als die frühere.

80 Grm. wurden filtrirt. Das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit war bei 22° C. 1,1236; ihre Polarisation nach

S. 94%, M. 34½° rechts = 88,46% Zucker.

96,45 Grm. der Auflösung wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt. Nachdem diese aufgelöst war, wurde filtrirt.

Die filtrirte Auflösung hatte bei 22° C. 1,13534 spec. Gew. und eine Polarisation nach

S. 92%, M. 32° rechts = 82,05% Zucker.

226,5 Grm. der ursprünglichen Flüssigkeit wurden gekocht, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 83° R. angenommen hatte; nachdem das Eingekochte nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht worden war, wurden 128 Grm. dieser Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat hatte bei 22° C. ein spec. Gew. von 1,12394, war in der Polarisationsröhre so stark braungelb gefärbt, dass im S. Apparat die Verschiedenheit der Farben im Sehfelde sich bedeutend verminderte und im M. Apparate das Blau im Rothen kaum erkennbar war; ungeachtet dieser Uebelstände wurde die Polarisation im S. Apparate auf 92%, im M. Apparate auf 29° rechts = 74,36% Zucker bestimmt. Der Rest der filtrirten Flüssigkeit wurde über 50% Knochenkohle filtrirt. Die Flüssigkeit war bedeutend heller geworden und hatte bei 22° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,1175 und eine Polarisation nach

S. 91% Zucker,

M. 31° rechts = 79,48% Zucker.

96,45 Grm. der aus der eingekochten Masse gewonnenen Flüssigkeit wurden mit 3,953 Grm. Borsäure versetzt und nach dem Auflösen derselben filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 22° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,13544 und eine schwer zu erkennende Polarisation nach

S. 91%,

M. 30° rechts = 76,92% Zucker.

Der Rest dieser Flüssigkeit wurde ebenfalls über 50% Knochenkohle filtrirt. Diese filtrirte Flüssigkeit hatte bei 22° C. ein spec. Gew. von 1,1271 und eine Polarisation nach

S. 90%,

M. 32° rechts = 82,05 Procent Zucker.

25 Grm. Kalilauge,

51,787 Grm. Wasser

wurden gemischt und mit Kohlensäure behandelt. In dieser Flüssigkeit wurden 25 Grm. Zucker aufgelöst und durch Hinzufügung

von Wasser eine Auflösung gebildet, die 101,787 Grm. Gewicht hatte. Diese Auflösung hatte bei $17\frac{1}{2}^0$ C. ein spec. Gew. von 1,12945 und eine Polarisation nach

S. 100 Procent,
M. 39° rechts = 100 Procent Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,787 Grm. Wasser,
25 „ Zucker

wurden, vorsichtig gemischt, bis auf 70° R. erwärmt; hierauf mit Kohlensäure behandelt und wieder bis 70° erwärmt. Diese Flüssigkeit wurde, nachdem sie erkaltet war, durch Wasser auf das Gewicht von 101,787 Grm. gebracht. Die so gebildete kalkhaltige Zuckerauflösung hatte bei $17\frac{1}{2}^0$ C. ein spec. Gew. von 1,12905, war in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 97 Procent,
M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,787 Grm. Wasser,
25 „ Zucker

wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure neutralisirt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 101,787 Grm. gebracht, hierauf mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, zuletzt filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $17\frac{1}{2}^0$ C. 1,12765 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 37,0° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

25 Grm. Kalilauge,
51,887 Grm. Wasser,
25,000 „ Zucker

wurden vorsichtig gemischt und bis zu 83° R. eingekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Kohlensäure versetzt, aufgekocht und das Gewicht der erkalteten Flüssigkeit durch Wasser auf 101,787 Grm. gebracht. Diese Flüssigkeit war noch gefärbter als die vorhergehende. Es wurden zu ihr 12,5 Grm. Knochenkohle gegeben und das Gemenge filtrirt.

Bei $17^1/_2{}^0$ C. hatte die filtrirte Flüssigkeit ein spec. Gew. von 1,12725 In der Polarisationsröhre war sie gelblich gefärbt und polarisirte

nach S. 96 Proc.,

nach M. $36^1/_2{}^0$ rechts = 93,59 Proc. Zucker.

Die Kalilauge, welche zu den vorstehenden Versuchen verwendet worden war, war verbraucht worden. Es wurde eine neue Kalilauge angefertigt. Ihr spec. Gew. betrug bei 17,5° C. 1,0581, enthielt demnach 4,52% Kali.

70,022 Grm. Kalilauge (= 3,165 Grm. Kali),
82,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst; hierauf bis auf 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht durch Wasser auf 203,575 Grm. gebracht und etwas davon filtrirt. Das Filtrat hatte bei 16,5° C. ein spec. Gew. von 1,12555; in der Polarisationsröhre erschien es bräunlich gelb gefärbt; es polarisirte nach

S. 94% Zucker,

M. 36° rechts = 92,31% Zucker.

101,787 Grm. der ursprünglichen Flüssigkeit wurden durch Kohlensäure neutralisirt, bis 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 101,787 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

Diese Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. Temperatur ein spec. Gew. von 1,13230 und eine Polarisation nach

S. 98 Proc. Zucker,

M. 37,0° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

82,8 Grm. wurden über 10,35 Grm. Knochenkohle filtrirt. Die Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. ein spec. Gew. von 1,13075, erschien fast farblos in der Polarisationsröhre und polarisirte nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

70,022 Grm. Kalilauge,
83,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst und aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde durch Wasser das Gewicht wieder zu 203,575 Grm. gebracht.

100,2 Grm. wurden mit 12,3 Grm. Knochenkohle gemischt, filtrirt. Die Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,125 spec. Gew.;

sie hatte in der Polarisationsröhre eine bräunliche Färbung und polarisirte nach

S. 93 Proc. Zucker,
M. 35,5° rechts = 91,03 Proc. Zucker.

101,787 Grm. Zuckerlösung wurden mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 101,787 Grm. Gewicht gebracht, mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,13080 spec. Gewicht, in der Polarisationsröhre eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

70,022 Grm. Kalilauge,
83,553 „ Wasser,
50,000 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst und bis zu 83° R. eingekocht. Nach dem Erkalten wurde das Eingekochte durch Wasser wieder auf das Gewicht von 203,575 Grm. gebracht.

101,787 Grm. dieser Flüssigkeit wurden mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. Temperatur 1,1251 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine bräunliche Färbung und polarisirte nach

S. 92 Proc. Zucker,
M. 35° rechts = 89,74 Proc. Zucker.

101,787 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden ferner mit Kohlensäure neutralisirt. Die Flüssigkeit wurde aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 101,787 Grm. Gew. gebracht, mit 12,5 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit hatte bei 16,5° C. 1,13095 spec. Gew. In der Polarisationsröhre hatte sie eine gelbliche Färbung. Ihre Polarisation betrug nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 36,5° rechts = 93,59 Proc. Zucker.

140,044 Grm. Kalilauge,
167,906 „ Wasser,
100,000 „ Zucker

wurden gemischt, bis 70° erwärmt und mit Wasser auf das frühere Gewicht gebracht. Etwas davon wurde filtrirt. Das Filtrat

hatte bei 13° C. ein spec. Gew. von 1,12230, erschien in der Polarisationsröhre bräunlich gelb und zeigte bei der Polarisation

nach S. 94 Proc. Zucker,

nach M. 36° rechts = 92,31 Proc. Zucker.

Der unfiltrirte Rest der vorigen Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gesättigt, bis 70° erwärmt und hierauf nach dem Erkalten auf sein früheres Gewicht gebracht. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit war bei 13° C. 1,12720.

In der Polarisationsröhre hatte die Flüssigkeit einen Schein ins Gelbliche. Ihre Polarisation betrug nach

S. 98 Proc. Zucker,

M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

200 Grm. der Flüssigkeit wurden mit 49,124 Grm. Knochenkohle gemengt, filtrirt. Bei 13° C. war das spec. Gew. dieser Flüssigkeit 1,12605. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit wasserhell. Die Polarisation betrug nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

140,044 Grm. Kalilauge,

167,106 „ Wasser,

100,000 „ Zucker

wurden aufgelöst und aufgekocht. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht. Etwas davon filtrirt, hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,12230 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit bräunlich gelb. Die Polarisation betrug nach

S. 94 Proc. Zucker,

M. $34^1/_2{}^0$ rechts = 88,46 Proc. Zucker.

294 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure gesättigt, aufgekocht und nach dem Erkalten durch Wasserzusatz auf 294 Grm. Gewicht gebracht. Etwas dieser Flüssigkeit filtrirt, hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,12710 spec. Gew. In der Polarisationsröhre war die Farbe der Flüssigkeit etwas weniger stark bräunlich gelb. Die Polarisation betrug nach

S. 97 Proc. Zucker,

M. 36° rechts = 92,31 Proc. Zucker.

200 Grm. der unfiltrirten Flüssigkeit wurden mit 49,124 Grm. feiner Knochenkohle gemengt, filtrirt. In der Polarisations-

röhre erschien die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt. Sie polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 37° rechts = 94,87 Proc. Zucker.

75,000 Grm. Zucker,
24,733 „ Kalilauge, d. 1,484 G. Aetzkali enthielten,
400,782 „ Wasser,
1,613 „ gebrannter carrarischer Marmor

(in 500 Th. geschiedenen Rübensaftes sind Kalk und Kali, wenn statt des im Rübensafte auch enthaltenen Natrons ein Aequivalent Kali genommen wird, gewöhnlich in obigem Verhältnisse enthalten) wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht. In die aufgekochte Flüssigkeit wurde Kohlensäure geleitet, bis der kohlensaure Kalk sich wieder zu lösen anfing; hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 504,083 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt. Das Filtrat hatte bei 21° C. 1,06425 spec. Gew., war in der Polarisationsröhre nur schwach gelblich gefärbt und polarisirte im Apparate von

S. 57 Proc. = 14,87 Proc. Zucker,
M. 22° rechts = 14,78 Proc. Zucker.

35,011 Grm. Kalilauge,
41,776 „ Wasser,
25,000 „ Zucker,
33,000 „ frisch gefälltes Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemischt und bis zu 70° R. erwärmt. Das Eisenoxyd löste sich vollkommen auf. Die Auflösung hatte die dunkle Farbe einer essigsauren Eisenoxydauflösung; sie wurde mit Kohlensäure neutralisirt bis auf 70° R. erwärmt, nach dem Erkalten auf das frühere Gewicht gebracht, mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei 18° C. 1,12435 spec. Gew.; in der Polarisationsröhre war ihre Farbe bräunlich gelb; sie polarisirte nach

S. 96 Proc. Zucker,
M. 35° rechts = 89,74 Proc. Zucker.

35,011 Grm. Kalilauge,
41,776 „ Wasser,
25,000 „ Zucker,
00,033 „ Eisenoxyd

wurden vorsichtig gemischt und aufgekocht; diese Auflösung wurde mit Kohlensäure neutralisirt, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 101,820 Grm. gebracht und nun mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt. Die Farbe der Flüssigkeit war noch so dunkelbraun, dass an eine Polarisation nicht gedacht werden konnte. Sie wurde deshalb noch einmal mit 25 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Die erhaltene Auflösung hatte bei $16^1/_2{}^0$ C. 1,12120 spec. Gew.; ihre Farbe war in der Polarisationsröhre noch bräunlich gelb und ihre Polarisation nach

S. 96 Proc. Zucker,

M. 35^0 rechts = 89,74 Proc. Zucker.

Aus diesen Versuchen folgte, dass wenn Aetzkali in eine verdünnte Zuckerauflösung gebracht wird, welche mehr Zucker enthält, als sich mit dem Kali chemisch verbindet, welches für einen Theil Kali 5,422 Th. Zucker beträgt,

1) das Kali die Polarisation des mit ihm verbundenen Zuckers aufhebt und dass 1 Th. Kali die Polarisation verschwinden macht nach

   S. von 0,90 Th. Zucker,

   M. von 1,21 Th. Zucker;

2) wenn eine solche Auflösung bis 70^0 R. erwärmt worden ist, durch Neutralisation mit einer Säure nicht aller mit dem Kali verbundener Zucker seine Polarisationseigenschaften wiederbekommt.

   Auf 1 Theil Kali haben ihre Polarisationseigenschaften verloren nach

   S. 0,47 Th.,

   M. 0,40 Th. Zucker;

3) wenn die Auflösung aufgekocht worden ist, bei Neutralisation mit einer Säure auf 1 Th. Kali ihre Polarisationseigenschaft verloren haben nach

   S. 0,63 Th., nach

   M. 0,81 Th. Zucker;

4) ist die Lösung bis 83^0 R. eingekocht worden, nach der Neutralisation mit einer Säure, auf ein Theil Kali ihre Polarisationskraft verloren haben nach

   S. 0,63 Theile,

   M. 1,01 Th. Zucker;

5) die Einwirkung des Kali auf den Zucker durch die Gegenwart von Kalk nicht vermehrt wird;

6) ist Eisenoxyd bei dem Aetzkali in einer Zuckerauflösung, sich bei der Erwärmung bis 70° R. nach der Neutralisation mit einer Säure ein Verlust an polarisirendem Zucker auf 1 Th. Kali von
nach S. 0,63 Th.,
nach M. 1,62 Th. Zucker
zeigt.

7) Wenn Eisenoxyd bei der kalihaltigen Zuckerauflösung ist und diese aufgekocht wird, dass dann nach der Neutralisation mit einer Säure der Verlust an polarisirendem Zucker für 1 Theil Kali
nach S. 0,63 Th.,
nach M. 1,62 Th. beträgt.

Ausserdem hatte sich aus den Versuchen ergeben:

8) Borsäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur zu schwach, um den Zucker aus der Verbindung mit dem Kali abzuscheiden.

9) In Betreff der Polarisationsinstrumente von S. und M., dass, um mit diesen Instrumenten richtige Resultate zu erhalten, eine vollkommen wasserhelle Beschaffenheit der zu polarisirenden Flüssigkeit erfordert werde. Ist die zu polarisirende Flüssigkeit gefärbt, so zeigt das S. Instrument bei dem von mir befolgten Verfahren es anzuwenden, mehr Zucker an, als in der Flüssigkeit enthalten ist, das Instrument von M. weniger. Bei schwach gefärbten Flüssigkeiten mag das Mittel des nach beiden Instrumenten gefundenen Gehalts der Wahrheit am nächsten kommen. Zum Gebrauch für Fabrikanten empfiehlt sich seiner Einfachheit und Wohlfeilheit wegen das Instrument von M. Ein solches Instrument kostet 24 Rthr., während der Preis eines S. Instrumentes 105 Rthlr. beträgt.

Dagegen ist es nicht zu leugnen, dass bei ungefärbten Flüssigkeiten die Grösse der Polarisation wohl schärfer mit dem Instrumente von S., als mit dem von M. bestimmt werden kann; daher möchte auch für genaue Untersuchungen der gleichzeitige Gebrauch beider Instrumente zu empfehlen sein.

3. Einwirkung des kohlensauren Kali's auf den Zucker.

297,774 Grm. Wasser,
5,000 „ kohlensaures Kali,
100,0 „ Zucker

wurden vorsichtig aufgelöst. 50 Grm. dieser Auflösung wurden filtrirt. Die filtrirte Auflösung hatte bei $12^1/_2{}^0$ C. 1,11845 spec. Gew., war in der Röhre wasserhell und polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. 39° rechts = 100 Proc. Zucker.

Der Rest der Flüssigkeit wurde bis 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde er durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht und 50 Grm. davon filtrirt. Bei $13^1/_2{}^0$ C. hatte die Flüssigkeit 1,11830 spec. Gew., in der Polarisationsröhre eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. 39° rechts = 100 Proc. Zucker.

Die noch vorhandene unfiltrirte Flüssigkeit wurde aufgekocht. Nach dem Erkalten durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht, hatte etwas von dieser Flüssigkeit filtrirt bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11830 spec. Gew., erschien in der Röhre etwas stärker gelblich gefärbt, als die vorhergehende Flüssigkeit und zeigte eine Polarisation nach

S. $99^1/_2$ Proc. Zucker,
M. $38^1/_2{}^0$ rechts = 98,72 Proc. Zucker.

Der Rest der vorhergehenden Flüssigkeit wurde bei 83° R. eingekocht. Nachdem das frühere Gewicht durch Wasser hergestellt worden war, wurde etwas der Auflösung filtrirt.

Bei $13^1/_2{}^0$ C. hatte die filtrirte Auflösung 1,11835 spec. Gewicht. In der Polarisationsröhre war ihre Farbe stark gelb; sie polarisirte nach

S. 100 Proc. Zucker,
M. 38° rechts = 97,43 Proc. Zucker.

141,21 Grm. wurden mit 10 Proc. feiner Knochenkohle gemengt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11755 spec. Gew. In der Polarisationsröhre hatte sie eine schwach gelbliche Färbung und polarisirte nach

S. 99 Proc. Zucker,
M. $38^1/_4{}^0$ rechts = 98,07 Proc. Zucker.

5,000 Grm. kohlensaures Kali,
297,724 „ Wasser und
100,000 „ Zucker

wurden aufgelöst und bis zu 95° R. eingekocht. Nachdem die Flüssigkeit auf das frühere Gewicht durch das Hinzusetzen von Wasser gebracht worden war, hatte sie bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11770 spec. Gewicht, war in der Röhre bräunlich gelb und polarisirte nach

S. 99 p. C. Zucker,
M. 37° rechts = 94,87 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt. Diese Flüssigkeit hatte bei $13^1/_2{}^0$ C. 1,11630 spec. Gewicht. In der Polarisationsröhre erschien sie gelblich gefärbt und polarisirte nach

S. 98 p. C. Zucker,
M. 38° rechts = 97,43 p. C. Zucker.

Mit beiden Flüssigkeiten, mit der nicht über Kohle filtrirten und mit der über Kohle filtrirten, wurden noch folgende Versuche angestellt:

105 Grm. der nicht über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden mit Alkohol und Weinsteinsäure gefällt; der Niederschlag von saurem weinsteinsauren Kali wog 3,367 Grm.; er hätte 3,547 Grm. betragen sollen:

156 Grm. der über Kohle filtrirten Flüssigkeit wurden eben so behandelt. Das gewonnene saure weinsteinsaure Kali wog 4,824 Grm. Nach der im vorigen Versuche gewonnenen Quantität an saurem weinsteinsauren Kali hätten 5,002 Grm. gewonnen werden sollen, es fehlten 0,178 Grm. Diese sind = 0,070 Grm. kohlensaurem Kali, welche durch 15,6 Grm. Knochenkohle aus der Auflösung fortgenommen waren, so dass 100 Theile Knochenkohle 0,45 Theile kohlensaures Kali aufnehmen.

Diese Versuche lehrten:

dass das kohlensaure Kali in einer Zuckerauflösung von 80° R. Zucker zerstöre, also nachtheiliger auf den Zucker wirke, als der Aetzkalk, dass aber seine zerstörenden Eigenschaften geringer seien, als die des Aetzkalis, da die zerstörenden Eigenschaften von 1 Theil kohlensauren Kalis

bei 80° R.

nach S. 0,1 p. C. Zucker,
nach M. 0,25 p. C. Zucker,

bei 83° R.

nach S. 0,200 p. C. Zucker,
nach M. 0,386 p. C. Zucker,

bei 95° R.

nach S. 0,4 p. C. Zucker,
nach M. 0,51 p. C. Zucker

betragen.

Folgerungen aus diesen Resultaten für die Zuckerindustrie.

1) Von mehreren Raffinadeuren wird Rohrübenzucker nach den Ergebnissen einer Prüfung desselben durch Lichtpolarisation gekauft. Hierbei hat man gefunden, dass im Vacuum verarbeiteter Rohrübenzucker oft schlechter polarisirte, als Rohrübenzucker, welcher in offenen Pfannen verkocht wurde. Aus den vorstehenden Versuchen ist der Grund zu dieser Erscheinung leicht einzusehen. Durch das Einkochen im Vacuum kann Rübenrohzucker leichter unzersetzten Zuckerkalk enthalten, als Rübenrohzucker, welcher in offenen Pfannen eingekocht wurde. Da nun der Kalk die Polarisation des Zuckers verringert, so kann oft ein im Vacuum eingekochter Rübenrohzucker weniger polarisiren, als Rübenrohzucker, welcher in offenen Pfannen eingekocht wurde, ohne doch einen geringern Zuckergehalt zu haben. Zu einer richtigen Prüfung des Rübenrohzuckers auf seinen Zukkergehalt ist nicht nur die Entfärbung seiner Auflösung, sondern auch die Entfernung seines Kalkes aus dieser Auflösung erforderlich. Die Entfernung des Kalkes lässt sich durch Anwendung der Kohlensäure oder zugleich mit der Entfärbung durch Anwendung von 50—100 p. C. feiner Knochenkohle bewirken.

2) Knochenkohle nimmt aus einer Auflösung von Zucker und kohlensaurem Kali letzteres auf, und zwar nehmen 100 Theile Knochenkohle 0,45 Theile kohlensaures Kali auf.

3) Merkwürdig ist, dass alle angestellten Versuche dafür sprechen, dass nie Zucker von der Kohle aufgenommen wurde.

4) Der Verlust an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes scheint aus dem Freiwerden der Alkalien durch die Scheidung und aus dem Vorhandensein von Eisen und Mangansalzen im Safte zu entspringen.

LXI.

Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reineren Zuckermasse aus demselben.

Von

Michaelis in Magdeburg.

Schon im Jahre 1843, nachdem ich das Patent behufs der Anwendung der Kohlensäure erhalten hatte, hatte ich mir vorgenommen, um eine genaue Einsicht in die Erscheinungen zu erlangen, welche die Zuckerfabrication aus Rüben begleiten, Versuche zur Ermittlung der Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkalis und des kohlensauren Kalis auf den Zucker anzustellen. Noch mehr Veranlassung musste ich zu diesen Versuchen in den Resultaten finden, welche ich am 22. und 25. September 1848 über die Verluste bei der Scheidung erhalten hatte. Nichtsdestoweniger blieben jene Versuche unausgeführt, weil ich zu eben diesem Zwecke auch eine genaue Kenntniss der Bestandtheile der Runkelrübe für nothwendig gehalten und desshalb schon im Jahre 1844 eine Analyse dieser Rübe angefangen hatte, die mich gerade damals fast ausschliesslich beschäftigte.

Durch diese Untersuchung hatten sich mir bis zum Herbste 1849 als Bestandtheile des Saftes der Runkelrübe herausgestellt:

1. Farbstoff,
2. Eiweiss,
3. Pectin,
4. Pectase,
5. Zucker,
6. Chlor,
7. Phosphorsäure,
8. Kieselsäure,

9. Oxalsäure,
10. Citronensäure,
11. Parapectinsäure,*)
12. Metapectinsäure,
13. Extractivstoff,
14. Eisen.
15. Mangan,
16. Magnesia,
17. Kalk,
18. Kali,
19. Natron.**)

Als mir nun im Herbste 1849 vom Verfahren Melsens versichert wurde, dass bei diesem Verfahren der Rübensaft beim Verkochen nicht nur nicht braun werde, sondern auch bis zuletzt krystallisirbare Produkte liefere, und ich zufolge dieser Versicherung von dem Verfahren Melsens annahm, dass bei demselben der Rübensaft sich desshalb nicht braun färbe, weil der Zusatz des sauren schwefligsauren Kalkes das Auftreten freier Alkalien verhindere und dadurch Zersetzungen gewisser Bestandtheile des Rübensaftes und des Zuckers verhüte, welche die Färbung des Saftes zur Folge hätten: so wurde Melsens Verfahren Veranlassung, dass ich die früher beschlossenen Versuche über die Einwirkung des Aetzkalkes, des Aetzkalis und des kohlensauren Kalis auf den Zucker nun wirklich anstellte.

Diese Versuche sind bereits von mir veröffentlicht worden; ihre Resultate aber mussten mich nothwendig veranlassen, auch darüber Versuche anzustellen: ob sich die Alkalien des Rübensaftes nicht schon bei der Scheidung durch Zusatz einer Säure unschädlich machen liessen. Zu diesem Zwecke schien mir unter allen Säuren nur die Chlorwasserstoffsäure geeignet, weil das Chlor derselben mit den Alkalien zu Chlorverbindungen wird, welche Verbindungen ihr Chlor an den Kalk auf keine Weise abtreten.

Um hierüber jedoch in Beziehung auf den Zucker Gewissheit zu haben, wurden folgende Versuche angestellt:

100	Grm.	Zucker,
4	„	gebrannter Marmor,
5,301	„	Chlorcalcium,
295,274	„	Wasser

*) Ob die hier aufgeführte Parapectinsäure Parapectinsäure sei, oder eine ihr ähnliche Säure, in welchem Falle ich sie Runkelrübensäure nennen würde, darüber zu entscheiden bin ich noch mit Versuchen beschäftigt.

**) S. d. Nachschrift zu dieser Abhandlung.

wurden vorsichtig gemischt, unter fortwährendem Umrühren bis 70° R. erwärmt; hierauf bis zu 93° R. eingekocht.

Das Eingekochte wurde in Wasser gelöst, diese Auflösung durch Wasser auf das frühere Gewicht gebracht, filtrirt. Das Filtrat erschien in der Polarisationsröhre gelblich gefärbt, hatte bei

13° C.

1,1301 spec. Gewicht

und polarisirte im Apparate von Mitscherlich 36,5° rechts.

281,240 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt. Nach der Fällung wurde die Flüssigkeit aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 283,416 Grm. gebracht, filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit hatte bei

13° C.

1,11645 spec. Gewicht,

war in der Polarisationsröhre fast wasserhell und polarisirte im Apparate von M. 39° rechts, zeigte also die Polarisation einer Auflösung von 1 Theile Zucker in 3 Theilen Wasser. Aus diesem Versuche geht hervor, dass eine Auflösung von Zucker, Aetzkalk und Chlorkalium im Wasser, wenn sie gekocht wird, ebensowenig Zersetzungen erleidet, wie eine Auflösung von Aetzkalk, Zucker und Wasser, wenn diese gekocht wird.

Nach dieser Erfahrung wurde am 11. Januar 1850 zu Versuchen mit Rübensaft geschritten. Bei diesen Versuchen bin ich davon ausgegangen, dass bei Anwendung von etwa 10 p. C. Knochenkohle aus Rübensaft ein guter Hutzucker vorzugsweise dann gewonnen wird, wenn der Saft nach der Scheidung mit dem in ihm zurückbleibenden freien Kalke und den freien Alkalien eine Zeit lang gekocht und erst hierauf mit Kohlensäure neutralisirt wird. Demgemäss richtete ich meine Versuche zunächst mit dahin, zu ermitteln, ob durch Kochen eines mit der nöthigen Menge Salzsäurezusatz geschiedenen Saftes mit dem in ihm verbleibenden freien Aetzkalk in diesem Safte die zur Gewinnung eines guten Hutzuckers nothwendigen Veränderungen in dem Maasse hervorgebracht würden, wie diess durch das Kochen des gewöhnlich geschiedenen Rübensaftes bei der Gegenwart von Aetzkali und Aetzkalk geschieht.

Ich will diese Versuche hier nicht in chronologischer Ordnung,

sondern in einer Reihenfolge aufführen, die eine leichte Uebersicht der Resultate gestattet.

A. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 14° C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach dem Verfahren von M. 19,9° rechts, enthielt also 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 12,6 Grm. Kalkmilch, die 2,5 Grm. Kalk enthielt, geschieden.

Nachdem der Saft erkaltet war, wurde sein Gewicht durch Zusatz von Wasser auf 502,5 Grm. gebracht, hierauf wurde filtrirt. Das Filtrat war dunkel gefärbt und zur Polarisation nicht brauchbar. 375 Grm. des Filtrats wurden bis auf $^1/_3$ eingedickt.

105 Grm. des eingedickten Saftes wurden mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure, bis alles Ausgeschiedene wieder aufgelöst war, behandelt. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, während des Kochens mit 31 Grm. Knochenkohle versetzt und zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der Masse durch Zusatz von Wasser bis auf 315 + 31 Grm. = 346 Grm. gebracht; endlich wurde filtrirt. Bei $13^1/_2{}^0$ C. hatte es ein spec. Gewicht von 1,0567 und polarisirte im M.'schen Apparate 18° rechts, enthielt demnach 11,74 p. C. Zucker.

200 Grm. dieses Saftes kochten gut bis 95° R. und gaben mit kohlensaurem Kali keinen Niederschlag. Dieser Versuch zeigte:

1. Dass der Rübensaft, wenn er auf die gewöhnliche Weise geschieden, bis auf $^1/_3$ mit dem Kalke und den Aetzalkalien eingekocht, dann aber mit Kohlensäure vom Kalke befreit und über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt wird, neben der Umwandlung derjenigen Substanzen, welche ein schlechtes Kochen des Saftes in dem Falle veranlassen, dass der Saft sofort mit Knochenkohle gefällt, bis zu $^1/_3$ eingekocht und nun über 10 p. C. Knochenkohle filtrirt wird, eine Umwandlung des Zuckers in dem Maasse erleidet, dass von den im Safte befindlichen 12,97 p. C. Zucker nur noch 11,74 p. C. vorhanden bleiben, so dass bei dieser Behandlung 1,23 p. C. des Saftes an Zucker verloren gehe.

2. Dass demnach bei der obigen Behandlung *nicht mehr Zucker verloren gehe, als dem Verluste bei der Scheidung* entspricht.

3. Dass bei der obigen Behandlung der Saft eine Färbung annimmt, die schwer durch Knochenkohle beseitigt werden kann.

4. Dass in einem auf die angegebene Weise behandelten Safte kein organisches Kalksalz vorhanden ist.

B. Aus 3 zerriebenen Rüben wurde der Saft ausgepresst. Dieser Saft hatte bei 14° C. ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, enthielt demnach wiederum 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Kalk enthielten und denen 1 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden war, die ein spec. Gewicht hatte von 1,120, die demnach 0,2345 Grm. reinen Chlorwasserstoff enthielt, demnach 0,188 Grm. Kalk oder auch 0,315 Grm. Kali sättigte und dadurch 0,371 Chlorcalcium oder 0,498 Chlorkalium bildete, also mit 0,371 Chlorcalcium und mit 2,812 Aetzkalk geschieden. Das Geschiedene wurde, nachdem es erkaltet war, durch Zusatz von Wasser auf 503,183 Grm. Gewicht gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat war zur Polarisation nicht brauchbar. 384 Grm. des Filtrats wurden bis zu 128 Grm., also bis zum dritten Theile, eingedickt. 106,66 Grm. der eingedickten Masse wurden mit Wasser verdünnt, diese Auflösung wurde so lange mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, in die kochende Flüssigkeit 32 Grm. Knochenkohle gegeben, diess Gemisch zum Erkalten hingestellt, nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 320 + 32 = 352 Grm. gebracht, zuletzt filtrirt.

Das Filtrat war weniger gelblich gefärbt, als das Filtrat des vorigen Versuches, hatte bei einer Temperatur von 12° C. ein spec. Gewicht von 1,0566 und polarisirte nach M. $18^1/_2$° rechts, enthielt demnach 12,07 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden eingedickt, sie kochten sehr gut bis 95° R. Mit kohlensaurem Kali wurde in der verkochten Masse kein Niederschlag hervorgebracht.

Dieser Versuch zeigte:

1. Dadurch, dass der Saft nach der Behandlung mit Knochenkohle eine geringere gelbliche Färbung besass, als der Saft im vorhergehenden Versuche, dass die gewöhnlichen Zersetzungen, welche der geschiedene Saft beim Einkochen erleidet, hier in geringerem Maasse stattgefunden hatten.

2. Dass die geringeren Zersetzungen des geschiedenen Rübensaftes begleitet gewesen waren, neben der Erscheinung eines guten Verkochens, mit dem Vorhandensein einer grösseren Menge Zucker, indem von den 12,97 p. C. Zucker im Safte in der aus ihm erhaltenen über Kohle filtrirten Flüssigkeit noch 12,07 p. C. vorhanden waren, woraus sich nur eine Zerstörung von Zucker im Betrage von 0,90 p. C. des Saftes ergiebt.

3. Dass in dem auf die angegebene Weise behandelten Safte, wie in dem Safte des vorigen Versuches, kein organisches Kalksalz vorhanden gewesen war.

C. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der erhaltene Saft hatte bei 14° C. Temperatur ein spec. Gewicht von 1,060 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, enthielt also wieder 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Rübensaftes wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Kalk enthielten und denen 2 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden waren, also mit 2,624 Grm. Kalk und 0,742 Grm. Chlorcalcium geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Masse durch Zusatz von Wasser auf 503,366 Grm. gebracht und nun filtrirt. Das Filtrat war zur Polarisation nicht brauchbar. 385 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden bis auf $128^1/_3$ Grm. eingekocht. 113,826 Grm. der eingekochten Masse wurden mit Wasser verdünnt und mit Kohlensäure so lange behandelt, bis alles Gefällte sich wieder aufgelöst hatte. Hierauf wurde die Flüssigkeit aufgekocht, mit 34 Grm. Knochenkohle versetzt und zum Erkalten hingestellt. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht des Gemenges, indem Wasser hinzugesetzt wurde, auf 341,487 Grm. + 34 Grm. = 375,487 Grm. gebracht und nun filtrirt.

Das Filtrat war wasserhell, hatte bei einer Temperatur von $12^1/_2$° C. ein spec. Gewicht von 1,0582 und polarisirte nach M. 19° R., enthielt also 12,38 p. C. Zucker.

200 Grm. dieses Filtrats kochten sehr gut bis zu einer Temperatur von 95° R. Nachdem das Eingekochte wieder in

Wasser aufgelöst war, gab es mit kohlensaurem Kali gefällt 0,058 Grm. kohlensauren Kalk, so dass 500 Grm. 0145 Grm. kohlensauren Kalk gegeben haben würden.

Dieser Versuch zeigte:

1. Dass bei einem Zusatze von 0,742 Th. Chlorcalcium auf 500 Th. Rübensaft und einer Menge Kalk, wie sie gewöhnlich zum Scheiden des Saftes angewendet wird, ein gutes Verkochen des Saftes stattfinden könne, wenn die Verkochung des Saftes vor Anwendung der Kohlensäure bis zu $^1/_3$ der Saftmenge fortgeführt werde.

2. Dass bei diesem Versuche die Zersetzungen nicht vor sich gegangen waren, welche beim Verkochen des Saftes bei der gewöhnlichen Art zu scheiden vor sich gehen.

3. Dass dabei eine viel geringere Menge von Zucker zerstört worden war, indem von dem im Safte befindlichen 12,97 p. C. Zucker in dem verkochten Safte noch 12,38 p. C. vorhanden waren und demnach der Verlust an Zucker nur 0,59 p. C. vom Saftquantum betragen hatte.

4. Dass in 500 Theilen eines Saftes, der auf die angeführte Weise geschieden, verkocht, mit Kohlensäure gefällt und über Knochenkohle filtrirt worden ist, sich noch ein Kalksalz befindet im Werthe von 0,145 Theilen kohlensaurem Kalk.

D. Der Saft aus 3 zerriebenen Rüben wurde ausgepresst. Bei 8° C. hatte derselbe ein spec. Gew. von 1,0615 und polarisirte nach M. 19,9° rechts, er enthielt demnach wieder 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 15 Grm. Kalkmilch, die 3 Grm. Aetzkalk enthielten und denen 3 Grm. Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden waren, also mit 2,346 Grm. Kalk und 1,113 Grm. Chlorcalcium geschieden.

Nach dem Erkalten wurde die Masse im silbernen Kessel auf 503,549 Grm. Gewicht gebracht, indem Wasser hinzugesetzt wurde und hierauf filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis zu $133^1/_3$ Grm. eingedickt. Das Eingedickte wurde in 266,666 Grm. Wasser gelöst, mit Kohlensäure behandelt, bis alles Gefällte wieder aufgelöst war. Diese Flüssigkeit wurde aufgekocht und mit 40 Grm. Knochenkohle versetzt, zum Erkalten hingestellt.

Nachdem die Masse erkaltet und hierauf durch Wasserzusatz auf 440 Grm. Gew. gebracht worden war, wurde filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, hatte bei 12° C. ein spec. Gew. von 1,0594 und polarisirte nach M. 19,25° rechts, enthielt demnach 12,55 p. C. Zucker.

300 Grm. liessen sich bis zu 95° R. gut einkochen, gingen aber für die weitere Untersuchung verloren.

Dieser Versuch zeigte:

1, dass bei einem Zusatze von 1,113 Th. Chlorcalcium auf 500 Th. Rübensaft und einer Menge Kalk, wie sie gewöhnlich in den Fabriken zur Scheidung des Saftes genommen wird, ein gutes Verkochen des Saftes erzielt werde, wenn der geschiedene Saft vor Anwendung der Kohlensäure bis zu $^1/_3$ eingekocht wird;

2, durch die wasserhelle Beschaffenheit des Saftes, dass auch in diesem Versuche im Safte Zersetzungen nicht vor sich gegangen waren, wie sie stets im Safte vor sich gehen, der auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde;

3, dass auch in diesem Versuche mit der Vermehrung der Menge des Chlorcalciums, eine Verringerung der Zerstörung des Zuckers eingetreten war, indem von dem im ausgepressten Rübensafte vorhandenen 12,97 p. C. Zucker, im eingekochten und über Kohle filtrirten Safte noch 12,55 Th. vorhanden waren; die Zerstörung von Zucker sich folgl'ch auf eine Zerstörung von $^{42}/_{100}$ p. C. von der Quantität des Rübensaftes beschränkt hatte.

E. Der Saft aus drei Rüben wurde ausgepresst; er hatte bei 10° C. 1,065 spec. Gew. und polarisirte nach M. 20,55° rechts, enthielt also 13,4 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Rübensaftes wurden, wie im vorigen Versuche geschieden und filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis zu 200 Grm. eingedickt, diese Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, mit 40 Grm. Knochenkohle versetzt und nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 440 Grm. Gew. gebracht, filtrirt.

Die filtrirte Flüssigkeit war weiss, wie Wasser, polarisirte 19,75 rechts und enthielt demnach 12,88 p. C. Zucker.

350 Grm. dieser Flüssigkeit wurden eingekocht. Bei 90° R. bräunte sich die Flüssigkeit und kochte musig.

Dieser Versuch lehrte, dass bei der angegebenen Art zu

scheiden noch immer eine Substanz vorhanden sei, die, wenn der Saft vor der Neutralisation mit Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht werde, nicht zerstört und nicht durch das Filtriren über 10 p. C. Knochenkohle entfernt werde, dass dies aber einträte, wenn der Saft vor der Behandlung mit Kohlensäure bis zu $^1/_3$ eingekocht werde.

F. Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der erhaltene Saft hatte bei 8° C. 1,0615 spec. Gew., polarisirte nach M. 19,9° rechts und enthielt demnach 12,97 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes wurden mit 25 Grm. Kalkmilch, die 5 Grm. Aetzkalk enthielten und zu denen 4 Grm. Chlorwasserstoffsäure gegeben worden waren, also mit 1,484 Grm. Chlorcalcium und 4,249 Grm. Aetzkalk geschieden.

Die geschiedene Masse wurde, nachdem sie erkaltet war, durch Zusatz von Wasser auf 503,733 Grm. gebracht und dann filtrirt.

370 Grm. des geschiedenen Saftes wurden bis auf 100 Grm. eingekocht; das Eingekochte wurde durch Zusatz von Wasser bis auf das Gewicht von 370 Grm. gebracht; aus dieser Flüssigkeit wurde der Kalk mit Kohlensäure gefällt; die so behandelte Flüssigkeit wurde gekocht; zu der kochenden Flüssigkeit wurden 37 Grm. Knochenkohle gegeben und die Flüssigkeit zum Erkalten hingestellt. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet war, wurde ihr Gewicht durch Zusatz von Wasser auf 407 Grm. gebracht und nun filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit war wasserhell, ihre Polarisation verunglückte.

200 Grm. der Flüssigkeit kochten bis 95° R. gut. Die eingekochte Masse wurde verkohlt, die Kohle wurde mit Wasser ausgelaugt und hierauf eingeäschert. Die Asche wog 0,664 Grm. auch sie wurde mit Wasser ausgelaugt und die erhaltene Lauge zu der aus der Kohle erhaltenen gegeben.

Der Rückstand von der Behandlung mit Wasser war kohlensaurer Kalk wog geglüht 0,435 Grm., so dass 500 Grm. Saft 0,750 Grm. kohlensauren Kalk gegeben hätten.

Die durch obiges Verfahren gewonnene Lauge wurde verdampft; der Rückstand geglüht. Dieser Rückstand wog 1,416 Grm. In Wasser gelöst und mit Chorcalcium gefällt gab er 0,140 Grm.

geglühten kohlensauren Kalk, so dass 500 Grm. Saft durch eine gleiche Behandlnng 0,241 kohlensauren Kalk gegeben hätten.*)

Nachdem die von kohlensaurem Kalke getrennte Flüssigkeit durch Ammoniak und Oxalsäure vom überschüssig zugesetzten Chlorcalcium befreit worden war, wurde sie eingedickt und der Rückstand geglüht. Der geglühte Rückstand, an Gewicht 1,416 Grm. wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt. Auf dem Filter blieben 0,009 Grm. Kieselsäure, so dass aus 290 Grm. in Untersuchung genommener Flüssigkeit 1,407 Grm. alkalischer Chlorverbindungen erhalten worden waren.

0,968 Grm. der Chlorverbindungen gaben mit Natriumplatinchlorid 2,161 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Jene 1,407 Grm. Chlorverbindungen bestanden hiernach aus 0,960 Grm. Chlorkalium und 0,447 Grm. Chlornatrium.

Da diese Chlorverbindungen aus 290 Grm. Saft erhalten worden waren, so würden 500 Grm. Saft

1,655 Grm. Chlorkalium und
0,771 „ Chlornatrium

Summa 2,426 Grm. Chloralkalien gegeben haben, in welchen und zwar:

im Chlorkalium 0,783 Grm. Chlor,
im Chlornatrium 0,465 „ „
Summa 1,248 Grm. Chlor

würden enthalten gewesen sein.

500 Grm. Rübensaft aus Rüben derselben Sorte wurden mit Salpetersäure sauer gemacht; hierauf bis 100° C. erhitzt, filtrirt und das Filter gut ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silber 0,545 Grm. Chlorsilber und zeigte also, dass von den erhaltenen Chloralkalien 0,283 Grm. Chlorkalium oder von dem erhaltenen Chlor 0,135 Grm. bereits in 500 Grm. Rübensaft enthalten sind.

Die so eben beschriebenen Versuche lehrten:

1. Durch das gute Verkochen des Saftes, dass die zu einem guten Verkochen nöthige Veränderung in ihm vorgegangen war.

2. Durch die wasserhelle Beschaffenheit des Saftes nach der Filtration über Knochenkohle, dass in ihm die Zersetzungen nicht

*) Ich bedaure bei diesem Versuche, nicht auf einen Gehalt an Phosphorsäure und Schwefelsäure Rücksicht genommen zu haben.

stattgefunden hatten, welche beim Verkochen von Rübensaft stattfinden, der auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde.

3. Durch die Gegenwart des kohlensauren Kalis in der verkochten Masse, dass durch den Zusatz von 4 Grm. Chlorwasserstoffsäure zu 500 Grm. Rübensaft doch noch nicht alle Alkalien des Saftes in Chloralkalien verwandelt werden.

Nähere Betrachtungen über die bis dahin angestellten Versuche.

Die bis dahin angestellten Versuche geben zu folgenden Betrachtungen Veranlassung:

1. In einem Rübensafte, der gehörig gewonnen und auf die gewöhnliche Weise geschieden wurde, ist nach der Verkochung des Saftes bis auf $^1/_3$ Theil der ausreichenden Behandlung mit Kohlensäure und der Filtration über 10 p. C. Knochenkohle, kein organisches Kalksalz vorhanden.

Mit andern Worten, die Säuren, welche im Rübensafte, nach der gewöhnlichen Scheidung und Verkochung bis auf $^1/_3$ Theil, zurückbleiben, werden vollkommen durch die Alkalien des Rübensaftes gesättigt.

2. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn dem Rübensafte auf 500 Theilen Saft 1 Theil Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. (0,371 Chlorcalcium) zugesetzt wird. Auch in diesem Falle reicht die durch das Hinzuführen von Chlor verringerte Menge der Alkalien des Rübensaftes noch vollkommen hin, die Säuren zu sättigen, welche im Rübensafte nach seiner Scheidung mit obigem Zusatze und seiner Verkochung bis zu $^1/_3$ Theil enthalten sind.

3. Werden dem Rübensafte bei der Scheidung mit dem Kalk auf 500 Th. Saft 2 Th. Chlorwasserstoffsäure an Kalk gebunden (0,742 Th. Chlorcalcium) hinzugesetzt, so reicht die durch den Zusatz von Chlor verringerte Menge der Alkalien nicht mehr hin, die in dem mit obigen Zusatze geschiedenen und bis auf $^1/_3$ Theil verkochten Rübensafte enthaltenen Säuren zu neutralisiren, die nicht neutralisirten Säuren treten an den Kalk und dieser an die Säuren getretene Kalk wird nicht durch die Kohlensäure niedergeschlagen.

4. Jemehr Chlorwasserstoffsäure an Kalk gebunden (Chlorcalcium) dem Rübensafte zugeführt wird, eine um so grössere Quantität an organischen Säuren befindet sich im Rübensafte

nach seiner Scheidung, Verkochung bis auf $^1/_3$ Theil und Fällung mit Kohlensäure an Kalk gebunden, während sich dabei die Menge der pflanzensauren Aikalien vermindert und die Menge der Chloralkalien vermehrt.

5. In dem Versuche C. hätten aus 500 Th. Rübensaft, der mit 2 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (0,742 Th. Chlorcalcium) geschieden wurde, nach seiner Verkochung bis auf $^1/_3$ Th., Fällung mit Kohlensäure und Filtration über Knochenkohle durch kohlensaures Kali 0,145 Th. kohlensaurer Kalk gewonnen werden können. Für 0,145 Th. kohlensaurer Kalk sind ein Aequivalent 0,105 Th. Chlorwasserstoff und diese sind enthalten in 0,431 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew.

Da nun von den im verkochten Safte befindlichen Kalksalzen durch die Filtration über Kohle ein Theil hinweggenommen sein musste: so folgt aus obiger Bestimmung, der bei dem Verfahren im Versuche C. aus 500 Theilen Rübensaft gewinnbaren Kalkmenge, dass die freien Alkalien in einer durch die Scheidung aus 500 Th. Rübensaft zu gewinnenden Saftmenge, wenn sie bis zu $^1/_3$ eingekocht worden ist, vollständig durch 2 Th. weniger 0,431 Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew., also durch 1,569 Th. Chlorwasserstoffsäure (durch 0,582 Th. Chlorcalcium) müssen in Chloralkalien verwandelt werden können.

6. In den Versuchen unter F. hätten aus der Kohle von 500 Th. Rübensaft, nachdem dieselben mit einem Zusatze von 4 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (1,484 Th. Chlorcalcium) geschieden, eingekocht, mit Kohlensäure gefällt, über Knochenkohle filtrirt und verkohlt worden waren, an kohlensauren Alkalien im Werthe von 0,333 Th. kohlensaurem Kali gewonnen werden können, ungeachtet gewiss auch hier ein Theil der alkalischen Salze in der Knochenkohle verblieben war. Hieraus folgt, da 0,333 Th. kohlensaures Kali zur Verwandlung in Chlorkalium 0,175 Chlorwasserstoff, gleich 0,719 Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. erfordern, dass um möglichst alle Alkalien im Rübensafte in Chlorverbindungen zu verwandeln, 500 Th. Rübensaft, ohne alle Gefahr, diese Absicht zu überschreiten, $4 + 0{,}719 = 4{,}719$ Th. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. (1,751 Th. Chlorcalcium) hinzugesetzt werden können.

7. Durch den Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in Verbin-

dung mit Kalk (des Chlorcalciums) kann Chlorcalcium nur dann in den Rübensaft gelangen und dadurch ein Feuchtwerden des Zuckers veranlassen, wenn man dem Rübensafte mehr Chlorcalcium als auf 500 Th. Rübensaft 1,751 Th. Chlorcalcium hinzusetzt.

8. Nach den Versuchen unter F. können aus 500 Th. Rübensaft 2,426 Grm. Chloralkalien, die 1,248 Grm. Chlor enthalten, gewonnen werden.

Nach den Versuchen unter F. sind in 500 Th. Rübensaft an Chlor, welches an die Alkalien gebunden ist, vorhanden:

0,535 Grm. Chlor.

Zu diesem Chlor waren nach den Versuchen unter F. auf 500 Th. Rübensaft zur Bildung der erhaltenen Chloralkalien an die Alkalien im Safte abgegeben:

0,170 Grm. Chlor durch das Chlorcalcium und

0,947 Grm. Chlor durch die hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure. Diese Quantitäten Chlor geben in Summa 1,252 Grm. Chlor, welche Summe mit der in den Chloralkalien berechneten Quantität Chlor im Betrage von 1,248 Grm. sehr gut übereinstimmt.

9. In allen Versuchen, bei denen zur Scheidung von 500 Th. Saft 2 Th. an Kalk gebundener Chlorwasserstoffsäure (0,742 Th. Chlorcalcium) und darüber genommen worden sind, hatte der eingekochte, mit Kohlensäure gefällte und über Knochenkohle filtrirte Saft eine wasserhelle Beschaffenheit. Dies ist bei der Menge Knochenkohle, die angewendet wurde, nie der Fall, wenn die Scheidungen auf dem gewöhnlichen Wege ausgeführt worden sind. Diese Erscheinung spricht dafür, dass bei der Verarbeitung des Rübensaftes auf Zucker durch jene Zusätze von Chlorcalcium bei der Scheidung des Rübensaftes Zersetzungen verhindert werden, die, wenn der Saft ohne diesen Zusatz oder mit einer zu geringen Menge dieses Zusatzes geschieden wurde, vor sich gehen und eine Färbung des Saftes zur Folge haben, welche durch den angegebenen Zusatz von Knochenkohle nicht beseitigt wird.

10. Der Nutzen des Chlorcalciums zur Verhinderung der Zerstörung von Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes möchte durch die vorstehenden Versuche als erwiesen zu betrachten sein und es möchte sogar nach diesen Versuchen, das in A.,

wo 50 Theile Rübensaft ohne Zusatz von Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

1,23 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in B., wo 500 Theile Rübensaft mit 0,371 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,90 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in C., wo 500 Theile Rübensaft mit 0,742 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,58 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

in D., wo 500 Theile Rübensaft mit 1,113 Chlorcalcium geschieden worden sind, an Zucker

0,42 p. C. vom Safte verloren gegangen sind,

scheinen, als wenn mit der Grösse dieses Zusatzes bei der Scheidung des Rübensaftes die Quantität des zersetzten Zuckers im Rübensafte sich verringere und demnach bei dem grösstmöglichsten Zusatze am geringsten sein müsste.

Fortsetzung der Versuche.

Zufolge dieser Betrachtung wurden noch folgende Versuche angestellt:

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 16° C. Temperatur 1,0632 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 46,66 p. C. = 12,17 p. C. Zucker,

M. 18,88° rechts = 12,31 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft wurden mit 1,75 Grm. Chlorcalcium und zwei Grm. Kalk durch Aufkochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde die Masse auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

400 Grm. des Filtrats wurden bis auf 200 Grm. eingekocht. Das Eingekochte wurde mit Kohlensäure behandelt, nach dieser Behandlung aufgekocht; nachdem es erkaltet war, durch Wasser auf 400 Grm. Gewicht gebracht, mit 10 p. C. Knochenkohle vermischt, filtrirt. Das Filtrat war wasserhell, hatte bei $17\frac{1}{2}$° C. 1,0590 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 46,5 p. C, = 12;13 p. C. Zucker,

M. 19° rechts = 12,33 p. C. Zucker,

300 Grm. wurden eingekocht; sie kochten musig.

Aus diesem Versuche folgte:

1) Die Bestätigung, dass bei dem zulässig grössten Zusatze von Chlorcalcium bei der Scheidung bei dieser und dem Verkochen des Saftes kein Zucker zerstört werde.

2) Aus dem schlechten Verkochen des Saftes in diesem Versuche, in welchem der geschiedene Saft vor Anwendung der Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht worden war, die Bestätigung des Resultates des Versuches E., dass der Saft schlecht koche, wenn er vor der Behandlung mit Kohlensäure nur bis zur Hälfte eingekocht werde und des daraus gezogenen Schlusses, dass der Saft in früheren Versuchen, wo er vor der Anwendung der Kohlensäure bis zu ein Drittel eingekocht worden war, Veränderungen müsse erlitten haben, die ein gutes Verkochen des Saftes zur Folge haben.

Aus dieser bestätigten Erfahrung entstand nun die Frage: wie kocht der Saft, wenn er gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure niedergeschlagen und über Kohle filtrirt wird?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden drei Rüben zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei 12° C. 1,0631 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 51,1 p. C. = 13,3 p. C. Zucker,
M. 20,55° rechts = 13,4 p. C. Zucker.

500 Grammen Saft,
1,75 „ Chlorcalcium,
2 „ Kalk wurden durch Aufkochen geschieden, nach dem Erkalten auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

330 Grm. des Filtrats wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, mit 10 p. C. Knochenkohle versetzt, nach dem Erkalten auf 363 Grm. Gewicht gebracht, filtrirt.

Das Filtrat polarisirte nach

S. 51 p. C. = 13,3 p. C. Zucker,
M. 20° rechts = 13 p. C. Zucker.

300 Grm. kochten sehr gut bis zu 95° R. Die Zuckermasse hatte eine nur gelbliche Färbung, war durchaus nicht sauer, sondern vielmehr alkalisch und krystallisirte leicht; zeigte daher alle Eigenschaften einer Raffinadezuckermasse. Sie war selbst nach Jahresfrist alkalisch.

Dieser Versuch zeigte:

1) Dass durch den als zulässig angegebenen grössten Zu-

satz von Chlorcalcium bei der Scheidung bei dieser eine Zerstörung von Zucker verhindert werde.

2) Dass, wenn der Saft gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure gefällt, und über Kohle filtrirt werde, entweder neben dem kohlensauren Kalk eine Substanz niedergeschlagen oder beim Fitriren über Kohle von dieser aufgenommen werden müsse, die wenn man sie mit dem Kalke koche, ein anhaltendes Kochen nöthig mache, damit nicht nach der Fällung des Saftes mit Kohlensäure und dem Filtriren über Knochenkohle ein schlechtes Verkochen des Saftes stattfinde.

Nach diesem Resultate beschloss ich zu ermitteln, ob und welche Unterschiede einträten, je nachdem die Scheidung mit Chlorcalcium bei einer Temperatur von 80° R. oder bei einer Temperatur von 70° R. bewirkt werde.

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. 1,0615 spec. Gewicht und polarisirte nach M. in dem Instrumente von

S. 47,77 p. C. = 12,4 p. C. Zucker,
M. 18,9° rechts = 12,3 p. C. Zucker.

500 Grm. Rübensaft,
1,75 „ Chlorcalcium,
2,5 „ Aetzkalk

wurden gemischt und bis 70° R. erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf 504,25 Grm. Gewicht gebracht, durch Zusatz von Wasser, hierauf filtrirt. 400 Grm. wurden mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf 400 Grm. Gewicht gebracht, mit 40 Grm. Kohle versetzt, filtrirt.

Das Filtrat hatte bei 20° C. 1,057 spec. Gewicht und polarisirte nach

S. 47,5 p. C. = 12,39 p. C. Zucker,
M. 18,8° rechts = 12,25 p. C. Zucker,

es kochte sehr gut und gab eine nur gelblich gefärbte alkalische Zuckermasse.

Aus diesem Versuche war zu schliessen, dass zwischen beiden Arten der Scheidung wohl keine wesentlichen Unterschiede vorhanden wären. Dennoch beschloss ich die Vorgänge in beiden Verfahrungsarten näher festzustellen. Ausserdem bestätigte der vorstehende Versuch, dass durch den als zulässig

berechneten grössten Zusatz von Chlorcalcium jede Zerstörung von Zucker bei der Scheidung verhindert werde, so dass dieser Erfolg von der Anwendung des Chlorcalciums in der angegebenen Menge durch die hier angeführten drei Versuche ausser Zweifel gesetzt zu betrachten war.

Sechs Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $17^1/_2{}^0$ C. 1,0631 spec. Gewicht und polarisirte nach M. Methode in dem Instrumente von

S. 47,77 p. C. = 12,46 p. C. Zucker,
M. $18{,}9^0$ rechts = 12,32 p. C. Zucker.

500 Grm. dieses Saftes,
1,76 „ Chlorcalcium,
2 „ Aetzkalk

wurden durch's Aufkochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch bis auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht und durch zwei in einander gelegte gleich schwere Filter filtrirt. Diese Filter wurden mit dem darin befindlichen Scheideabsatze zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das innere Filter enthielt nach dem Trocknen 9,625 Grm. Scheideabsatz. Die abgelaufene Flüssigkeit wog 394,548 Grm. Sie wurde mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und durch ein gewogenes Filter filtrirt. Was auf dem Filter zurückgeblieben war, wurde ausgesüsst. Das Süsswasser wurde fortgegossen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in concentrirtem Essig gelöst, es blieb nur Eiweiss auf dem Filter, das getrocknet 0,008 Grm. wog, was für (503,75 Grm. — 9,625 Grm.) 494,125 Grm. 0,010 Grm. Eiweiss gegeben hätte.

Die Auflösung in concentrirtem Essig wurde durch Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Durch's Glühen wurde aus diesem Niederschlag 1,238 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, was auf 494,125 Grm. Saft 1,550 Grm. kohlensauren Kalk beträgt, die 0,870 Grm. Aetzkalk enthalten.

50 Grm. der mit Kohlensäure gefällten Flüssigkeit wurden mit Oxalsäure und Ammoniak gefällt, aus diesem Niederschlag wurde durch Glühen 0,470 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten; diess giebt für 494,125 Grm. Flüssigkeit 1,678 Grm. kohlensauren Kalk, welche 0,942 Grm. Aetzkalk enthalten.

317,8 Grm. derselben Flüssigkeit wurden mit 31,78 Grm.

Knochenkohle gemengt, filtrirt. 50 Grm. des Filtrats gaben durch Oxalsäure und Glühen des Niederschlags 0,090 Grm. kohlensauren Kalk, so dass bei der Operation des Filtrirens über Knochenkohle 100 Theile Knochenkohle an Kalksalzen aufgenommen hatten im Werthe von 1,600 Theilen kohlensaurem Kalke.

500 Grm. desselben Rübensaftes,
1,75 „ Chlorcalciums,
2,00 „ Aetzkalk

wurden geschieden durch Erwärmen bis auf 70° R. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht des Gemenges durch Wasser bis auf 503,75 Grm. gebracht, hierauf durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt und mit diesen Filtern und dem Scheideabsatze, wie im vorigen Versuche verfahren. Getrocknet wog der Scheideabsatz 9,745 Grm. Die durch die Filter gelaufene Flüssigkeit wog 395,188 Grm. Sie wurde mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, nach dem Erkalten durch Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, durch ein gewogenes Filter filtrirt. Was auf dem Filter zurückblieb, wurde ausgesüsst. Das Süsswasser wurde fortgegossen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in concentrirtem Essig gelöst. Es blieb nur Eiweiss auf dem Filter, welches in demselben Zustand der Trockenheit, als das Eiweiss im vorigen Versuche 0,014 Grm. wog und demnach für $(503{,}75 - 9{,}745) = 494{,}005$ Grm. Flüssigkeit 0,017 Grm. beträgt. Die Auflösung in concentrirtem Essig wurde durch Ammoniak und Oxalsäure gefällt. Aus dem gefällten kleesauren Kalke wurden 1,218 Grm. kohlensaurer Kalk gewonnen, welches auf 494,005 Grm. 1,523 Grm. kohlensaurer Kalk beträgt, die 0,854 Aetzkalk enthalten. 50 Grm. des mit Kohlensäure gefällten Rübensaftes wurden mit Oxalsäure und Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag gab geglüht 0,150 kohlensauren Kalk; 494,005 Grm. würden also 1,482 Grm. gegeben haben, die 0,831 Grm. Kalk enthalten. 320,45 Grm. des Rübensaftes wurden mit 32,045 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. 50 Grm. des über Kohle filtrirten Rübensaftes gaben mit Oxalsäure und Ammoniak einen Niederschlag, aus dem durch Glühen 0,070 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten wurden, woraus folgt, dass 100 Theile Knochenkohle an Kalksalzen aufgenommen hatten, im Werthe von 1,60 Theilen kohlensaurem Kalke.

Die so eben beschriebenen Versuche lehren, dass bei der Scheidung mit Chlorcalcium zwischen der Art, durch Aufkochen zu scheiden und der Art, durch Erwärmung bis 70° R. zu scheiden, folgende Unterschiede stattfinden:

1) Werden 500 Grm. Saft durch Erwärmung bis 70° R. geschieden, so bleiben an Scheideabsatz auf dem Filter 9,745 Grm. Werden 500 Grm. durch Aufkochen geschieden, so bleiben auf dem Filter an Scheideabsatz 9,625 Grm. Bei der ersten Art der Scheidung bleiben 0,120 Grm. an Scheideabsatz mehr auf dem Filter, als bei der zweiten Art, welche für pectinsauren Kalk zu halten sind.

2) Bei der Scheidung bis 70° R. waren beim kohlensauren Kalke 0,017 Grm. Eiweiss, bei der Scheidung bis 80° R. 0,010 Grm. Eiweiss. Durch das Aufkochen des Saftes war also mehr Eiweiss ausgeschieden worden.

3) Bei der Scheidung durch das Aufkochen hätte aus 500 Grm. Saft, denen 2,000 Grm. Aetzkalk und im Chlorcalcium 0,885 Grm. Aetzkalk hinzugesetzt waren, durch Fällung der geschiedenen Flüssigkeit mit Kohlensäure, wobei neben dem kohlensauren Kalke noch ein anderes Kalksalz ausgeschieden wird, ein Niederschlag gewonnen werden können, der an kohlensaurem Kalke 1,550 Grm., die 0,870 Grm. Aetzkalk enthalten, gegeben hätte. Bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R. hätte aus 500 Grm. Rübensaft bei demselben Kalkzusatze aus dem geschiedenen Safte durch Fällung mit Kohlensäure ein Niederschlag gewonnen werden können, der 1,523 Grm. kohlensauren Kalk, die 0,854 Aetzkalk enthalten, gegeben hätte. Bei der Scheidung durch das Kochen war also im geschiedenen Safte aus 500 Theilen Rübensaft 0,016 Grm. Kalk mehr, die aus dem Safte durch Kohlensäure gefällt werden können, als in dem Safte aus 500 Theilen Rübensaft, welcher durch Erwärmung zu 70° geschieden wurde.

4) Bei der Scheidung durch das Aufkochen wären in dem mit Kohlensäure gefällten Safte aus 500 Theilen Rübensaft so viel Kalksalze gewesen, dass aus ihnen 0,942 Grm. an Aetzkalk hätte gewonnen werden können; bei der Scheidung durch Erwärmen zu 70° R. wären in dem mit Kohlensäure gefällten Safte aus 500 Theilen Rübensaft nur so viel Kalksalze gewesen, dass aus ihnen nur 0,831 Grm. Kalk hätte gewonnen wer-

den können. Bei ersterer Scheidung waren also ferner 0,111 Grm. Kalk mehr im geschiedenen Safte, als bei der zweiten Art der Scheidung.

5) Nach 1) hatten sich bei der Scheidung durch Aufkochen weniger Kalkverbindungen ausgeschieden als bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R. Dagegen konnte aus dem durch Aufkochen gechiedenen Safte mehr Kalk sowohl durch Behandlung mit Kohlensäure, als auch durch Behandlung des mit Kohlensäure gefällten Saftes mit Oxalsäure und Ammoniak gewonnen werden, als aus dem durch Erwärmung bis 70° geschiedenen Safte; es waren hiernach bei der Scheidung durch Aufkochen nach der Behandlung des Saftes mit Kohlensäure mehr organische Säuren im Safte als bei der Scheidung durch Erwärmung bis 70° R.

6) Beim Filtriren über Knochenkohle würden aus dem durchs Kochen geschiedenen Safte im Betrage von 494,125 Grm. an 49,412 Grm. Knochenkohle 942 — 499 = 0,443 Grm. Kalk getreten sein, während aus dem durch Erwärmen geschiedenen Safte im Betrage von 494,005 Grm. an 49,400 Grm. Knochenkohle 831 Grm. — 338 Grm. = 443 Grm. getreten waren. Hiernach würden die aus denselben Mengen Saft durch die Scheidung in beiden Versuchen gewinnbaren Saft-Mengen an ein fast gleiches Gewicht Knochenkohle gleichviel an Kalksalzen absetzen.

7) Aus allen Erscheinungen folgt, dass bei Anwendung von Chlorcalcium die Scheidung durch Erwärmung bis zu 70° einen reinern Saft giebt, als die Scheidung durch das Aufkochen, dass der Unterschied in der Reinheit beider Saftmengen jedoch nicht beträchtlich sei.

Ich beschloss jetzt auch die Vorgänge festzustellen, welche bei dem alten und neuen Verfahren stattfinden.

Drei Rüben wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $10\frac{1}{2}^0$ C. 1,074 spec. Gewicht und polarisirte im Apparate von

S. 58,9 p. C. = 15,36 p. C. Zucker,

M. 23,9° rechts = 15,58 p. C. Zucker.

500 Grm. Rübensaft wurden mit 2 Grm. Aetzkalk durch Kochen geschieden. Nach dem Erkalten wurde das Gewicht der geschiedenen Masse durch Wasser auf 502 Grm. hergestellt und

diese Flüssigkeit durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt.

Mit den Filtern wurde, wie in den vorstehenden Versuchen verfahren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure betrug das Gewicht der ausgeschiedenen auf dem inneren Filter befindlichen Stoffe 8,860 Grm. 387,3 Grm. der geschiedenen Flüssigkeit wurden mit 1,369 Grm. Chlorcalcium versetzt, hierauf mit Kohlensäure gefällt, aufgekocht, zum Erkalten hingestellt, bis auf 388,669 Grm. gebracht, filtrirt. 372 Grm. der filtrirten Flüssigkeit wurden mit 37,2 Grm. Knochenkohle gemengt, filtrirt. Die Flüssigkeit polarisirte nach

S. 54 p. C. = 14,08 p. C. Zucker,

M. 22° rechts = 14,34 p. C. Zucker.

50 Grm. der über Knochenkohle filtrirten Flüssigkeit gaben mit Oxalsäure 0,057 Grm. kohlensauren Kalk. 100 Grm. würden also 0,114 Grm. an kohlensaurem Kalk gegeben haben. Der Niederschlag durch die Kohlensäure wurde auf dem Filter ausgewaschen und hierauf in concentrirtem Essig gelöst. Auf dem Filter blieben Eiweiss und Pectinsäure.

Die Auflösung des essigsauren Kalkes gab mit Oxalsäure einen Niederschlag, der geglüht 1,521 kohlensauren Kalk hinterliess.

Dieser Versuch zeigte, dass bei der gewöhnlichen Scheidung das im Safte befindliche Pectin an das Kali des Saftes tritt und als pectinsaures Kali im geschiedenen Safte enthalten ist, und bestätigte den Verlust an Zucker bei der gewöhnlichen Art der Scheidung.

Drei Rüben derselben Sorte wurden zerrieben und ausgepresst. Der Saft hatte bei $12\frac{1}{2}^0$ C. 1,07804 spec. Gewicht und polarisirte nach dem Verfahren von M. im Apparate von

S. 58,9 p. C. = 15,36 p. C. Zucker,

M. 23,9° rechts = 15,58 p. C. Zucker.

500 Grm. Saft, 1,75 Grm. Chlorcalcium, 2 Grm. Aetzkalk wurden durch Aufkochen geschieden, nach dem Erkalten auf 503,75 Grm. Gewicht gebracht und durch zwei in einander gelegte Filter von gleichem Gewichte filtrirt. Die Filter mit ihrem Inhalte wurden, wie früher angegeben ist, behandelt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wog der auf dem innern Filter befindliche Rückstand 10,305 Grm. 350 Grm. der geschiedenen

filtrirten Flüssigkeit wurden mit Kohlensäure, wie in allen Versuchen, so lange behandelt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder aufgelöst hatte, hierauf wurde die Flüssigkeit gekocht und nach dem Erkalten durch Wasser auf das Gewicht von 350 Grm. gebracht, filtrirt.

335,9 Grm. der durchgelaufenen Flüssigkeit wurden mit 33,59 Grm. Knochenkohle versetzt, filtrirt. Die Flüssigkeit polarisirte nach

S. 58,75 p. C. = 15,32 p. C. Zucker,

M. 23,75° rechts = 15,49 p. C. Zucker.

250 Grm. wurden eingekocht; sie kochten gut bis 95° R.

47,25 Grm. des über Kohle filtrirten Saftes wurden mit Oxalsäure gefällt. Der Niederschlag gab geglüht 0,035 Grm. kohlensauren Kalk. 100 Grm. würden also an kohlensaurem Kalke 0,074 Grm. gegeben haben.

Der gefällte kohlensaure Kalk wurde ausgewaschen und in concentrirtem Essig gelöst. Es blieb nur eine geringe Quantität Eiweiss auf dem Filter. Die Auflösung gab mit Oxalsäure einen Niederschlag, der geglüht 1,234 Grm. wog.

Aus diesem Versuche ging Folgendes hervor:

1) Ging aus demselben in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen, bei denen die gleiche Menge von Chlorcalcium zur Scheidung verwendet worden war, hervor, dass durch diesen Zusatz und den zugesetzten Kalk die Pectinsäure gänzlich aus dem Safte entfernt werde, und dass folglich das schlechte Verkochen des Saftes in den Versuchen mit beträchtlichen Zusätzen von Chlorcalcium nicht in einem pectinsauren Salze, sondern in einem andern ebenfalls durch das Kochen zerstörbaren Salze gelegen habe.

2) Ging aus der Vergleichung dieses Versuches mit dem Vorstehenden hervor, da in diesem Versuche der Niederschlag von der Scheidung 10,305 Grm. gewogen hatte, während der Niederschlag von der gewöhnlichen Scheidung 8,860 Grm. gewogen hatte, dass bei der Scheidung in diesem Versuche 1,445 Grm. mehr an Scheideabsatz ausgeschieden waren; welcher Mehrbetrag in der Ausscheidung von citronensaurem, pectinsaurem und parapectinsaurem (?) Kalke seinen Grund hat; indem bei der Scheidung unter Anwendung der nöthigen Mengen von Chlorcalcium und Aetzkalk, Citronensäure, Pectinsäure und Para-

pectinsäure (?) ausgeschieden werden müssen, während bei der gewöhnlichen Scheidung selbst bei Anwendung der allergrössten Kalkmengen alle organischen Säuren, die Oxalsäure ausgenommen, beim Kali verbleiben.

3) Entstand aus der Folgerung, dass in dem mit der hinreichenden Menge von Chlorcalcium geschiedenen Rübensafte keine Pectinsäure enthalten sei, die Frage: Was ist das für eine Säure, die wenn der Saft nicht gleich nach der Scheidung mit Kohlensäure gefällt und über Knochenkohle filtrirt wird, ein längeres Kochen des Saftes nöthig macht.

(Fortsetzung folgt.)

Nachschrift.

Ich hatte in dem Abdrucke dieser Versuche in der Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein das Ammoniak als Bestandtheil des Rübensaftes aufgenommen, habe mich aber jetzt überzeugt, dass das Ammoniak im Rübensafte nicht enthalten ist.

Ende April d. J. erhielt ich bei einem Besuche in Berlin durch die Güte des Hrn. Geheime-Medicinalrath Dr. Mitscherlich Kunde von der durch Hrn. Dr. Sonnenschein gemachten sinnreichenden Anwendung einer Auflösung des molybdänsauren und phosphorsauren Natrons zur Ermittelung des Ammoniaks in einer selbst sauren Flüssigkeit*); auch hatte Hr. Dr. Sonnenschein die Güte mir eine hinreichende Quantität einer solchen Auflösung mitzutheilen. Verschiedene Geschäfte erlaubten mir erst vom 11. Mai ab das Verhalten des Sonnenschein'schen Reagens gegen Rübensaft zu prüfen.

Am 11. Mai 1852 wurden 3 vorsichtig aufbewahrte Rüben zerrieben und ausgepresst. Bei 17° C. hatte der Saft 1,05940 spec. Gewicht, 100 Kubikcentimeter Saft und 10 Kubikcentimeter Bleiessig wurden gemischt auf ein Filter gegeben. Die filtrirte Flüssigkeit polarisirte in dem M. Intrumente 15° rechts; der Rübensaft enthielt demnach 10,7 p. C. Zucker, war also in Beziehung auf die vorjährige Erndte noch von guter Beschaffenheit.

*) Dies. Journ. 56. 302.

100 Grm. des ausgepressten Rübensaftes, 1 Grm. Salpetersäure und 10 Grm. mit Chlorwasserstoffsäure ausgelaugter Knochenkohle wurden gemischt und filtrirt. Die Flüssigkeit ging gut durch das Filter und hatte nur eine schwachbräunliche Färbung.

Von dieser Flüssigkeit wurde gleichviel in 2 Reagirgläser und in das eine dieser Gläser 1 Tropfen einer Salmiakauflösung gegeben; demnächst wurden jedem Glase 10 Tropfen Sonnenschein'scher Probeflüssigkeit hinzugefügt.

In beiden Gläsern entstand kein Niederschlag; nach einiger Zeit wurden in beiden Gläsern die Flüssigkeiten intensiv blau. Es wurde demnach 1 Theil des mit Kohle und Salpetersäure behandelten Rübensaftes mit chlorsaurem Kali versetzt und mit dieser Flüssigkeit, nachdem sich das chlorsaure Kali aufgelöst hatte, auf dieselbe Weise, wie oben angegeben worden ist, verfahren.

Auch bei diesen Versuchen entstand in beiden Gläsern sofort kein Niederschlag; aber die Flüssigkeiten färbten sich durchaus nicht blau, sondern wurden je länger sie standen um so weniger gefärbt. Die Flüssigkeit, in welcher kein Chlorammonium war, blieb bis selbst zum 6. Tage vollkommen ohne Niederschlag. Die Flüssigkeit in welcher Chlorammonium war, wurde bald nach Zufügung der Sonnenschein'schen Flüssigkeit durch einen weisslichen Niederschlag getrübt; dieser Niederschlag vermehrte sich bis zum 4. Tage. An diesem Tage erschien der des Ammonium anzeigende gelbe Niederschlag am Boden des Glases in kaum bemerkbarer Menge, vermehrte sich aber bis zum 6. Tage in dem Maasse, dass über seine Natur kein Zweifel obwalten konnte.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen wurde aus einem Theile des zur Polarisation mit Bleiessig gefällten und filtrirten Rübensaftes das Blei durch Schwefelsäure gefällt und mit dieser Flüssigkeit dieselben Versuche, wie sie mit dem durch Salpetersäure und Knochenkohle bereiteten Rübensafte angestellt worden waren und in derselben Reihenfolge angestellt.

Bei den ersten beiden Versuchen wurde auch diese Flüssigkeit blau; es wurde demnach auch in einem Theile dieser Flüssigkeit chlorsaures Kali aufgelöst.

Die hierdurch entstandene Flüssigkeit blieb nach dem Zu-

satze des Sonnenschein'schen Reagens sowohl in dem Glase in welchem Chlorammonium war, als auch in dem Glase ohne Chlorammonium beinahe ungefärbt; es bildete sich aber in beiden Gläsern sehr bald eine gelblichweisse Trübung; diese Trübung nahm bis zum dritten Tage in beiden Gläsern auf gleiche Weise an Menge zu, und setzte sich auch auf gleiche Weise am Boden des Glases ab, so dass ein Unterschied in den Flüssigkeiten beider Gläser nicht zu bemerken war; am 3. Tage erschien am Boden des den Salmiak enthaltenden Glases sehr deutlich ein gelber Niederschlag, der sich bis zum 6. Tage in viel bedeutenderer Menge, als in dem mit Salpetersäure und Knochenkohle dargestellten Safte, vermehrte, während die Flüssigkeit in dem andern Glase ohne Chlorammonium so blieb, wie sie am 3. Tage war und namentlich nicht die geringste Spur des characteristischen gelben Niederschlags zeigte.

Die vorstehenden Versuche wurden vom 16. Mai ab mit dem Safte aus 4 sehr gut erhaltenen Rüben, welche von einer andern Fabrik entnommen worden waren, wiederholt. Es wurden dieselben Resultate erhalten, jedoch mit dem Unterschiede, dass der charasteristische gelbe Niederschlag in den Gläsern, welche Chlorammonium enthielten, bei dem mit Salpetersäure und Knochenkohle behandelten Rübensafte schon am 3. Tage und bei dem mit Blei behandelten Rübensafte schon am 2. Tage erschien, wahrscheinlich in Folge der erhöheten Temperatur der Luft, indem wärmeres Wetter eingetreten war.

Bemerken muss ich noch in Betreff der Erscheinung, dass bei einem gleichen Zusatze von Chlorammonium und Sonnenschein'schem Reagens zum Rübensafte der characteristische gelbe Niederschlag in viel beträchtlicherer Menge in dem Rübensafte zum Vorschein kam, der mit Blei gefällt worden war, als in dem, welcher mit Salpetersäure und Knochenkohle behandelt worden war, dass diess einfach darin seinen Grund hat, dass in letzterem Safte, der grössere Gehalt an phosphorsauren Salzen der Bildung des gelben Niederschlags hinderlich ist.

Nach diesen Versuchen steht fest, dass Ammoniak in einem gesunden Rübensafte nicht enthalten ist; eine für die Pflanzenphysiologie wichtige Thatsache.

LXII.

Ueber die Nitroweinsäure und eine neue aus derselben entstehende Säure.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend. XXXIV, Nr.* 19. 731.)

Die Weinsäure löst sich als sehr feines Pulver schnell in vier und ein halb Theilen Salpetersäure mit einem Atom Wasser. Setzt man der Lösung ein gleiches Volumen Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze um, so gerinnt es zu einer weissen kleisterähnlichen Masse. Diesem Gemisch wird der grösste Theil der Schwefelsäure entzogen, wenn es ein oder zwei Tage unter einer Glocke zwischen zwei poröse Platten gebracht wird. Man erhält so eine leichte, weisse, seidenglänzende Masse, welche an der Luft reichliche, weisse Dämpfe entwickelt. Ich reinige sie durch Lösen in kaum lauem Wasser und sofortiges Wiederabkühlen der Lösung in Wasser von 0^0. Die Flüssigkeit gerinnt zu einer aus seidenglänzenden, verworrenen Krystallen gebildeten Masse, welche man auf einem Trichter ablaufen lässt, wobei sie viel am Volumen verliert. Die Krystalle werden vollständig durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Diese Säure ist sehr unbeständig. Obwohl ich sie nicht analysirt habe, so lassen doch ihre Umwandlungsproducte erkennen, dass sie die Nitroweinsäure ist.

Wird sie nämlich mit Ammoniak gesättigt und dann nach Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak erhitzt, so zersetzt sie sich unter Aufbrausen und Abscheidung von Schwefel, und aus der filtrirten und verdampften Flüssigkeit krystallisirt neutrales weinsaures Ammoniak. Ebenso zersetzt sich die rohe Säure, wie man sie zwischen den beiden Thonplatten erhalten hat, wenn sie der feuchten Luft in einem Trichter überlassen wird; sie haucht mehrere Tage lang weisse Dämpfe von Salpetersäure aus und verwandelt sich in eine schwere krystallinische Masse, welche wieder aufgelöst grosse Krystalle von Weinsäure liefert, die keine Salpetersäure gebunden enthalten.

Wird hingegen die Nitroweinsäure in Wasser gelöst und der

freiwilligen Zersetzung überlassen, oder mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, oder mit Kali oder Bleioxyd verbunden, so erleidet sie eine ganz verschiedene Umwandlung und bildet unter andern Producten eine Säure, deren Zusammensetzung und Eigenschaften von denen der bis jetzt bekannten organischen Säuren verschieden sind.

Ich werde jetzt nur von der Bereitung dieser Säure, durch die freiwillige Zersetzung der in wässriger Lösung befindlichen Nitroweinsäure, sprechen. Sobald die Lösung letzterer Säure einigen Graden über 0° ausgesetzt wird, entwickeln sich Gasblasen. Die Entwicklung nimmt allmählich zu und die Flüssigkeit wird schwach blau. Das Gas besteht aus $^5/_6$ Stickstoffoxyd und $^1/_6$ Kohlensäure. Nach mehreren Tagen hört die Gasentwicklung auf. Erhitzt man dann die Flüssigkeit auf 40 bis 50°, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen von reiner Kohlensäure; durch Concentration der erwärmten Flüssigkeit erhält man fast nur Oxalsäure. Ueberlässt man aber die Flüssigkeit, welche in der Kälte nicht mehr Gas entwickelte, einer Wärme von kaum 30°, so entwickeln sich, wenn sie concentrirt wird, einige Gasblasen, und es bilden sich Krystalle der neuen Säure; ihre Menge ist aber weit geringer als die der zur Bereitung dienenden Weinsäure. Die Säure ist oft, indessen nicht immer, von einer kleinen Menge Oxalsäure begleitet.

Sie bildet ziemlich grosse Prismen, die an der Luft entweder durchsichtig bleiben, oder halb undurchsichtig und gleichsam fasrig werden. Letztere verlieren bei 100° kein Wasser. Im Oelbade erhitzt schmelzen sie erst bei 175°, entwickeln Gas, aber kaum Wasser und hinterlassen einen nicht krystallinischen, wenig gefärbten und in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Wird die neue Säure über der Lampe schnell destillirt, so erzeugt sich eine andere, sehr lösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure.

Die wässrige Lösung der neuen, freien Säure verändert sich in der Siedhitze nicht; sie fällt nicht die Chlorüre des Calcium und Baryum, das essigsaure Kali, die Sulphate der Magnesia und des Kupfers, das Eisenchlorid, sogar nicht bei überschüssigem Ammoniak. Sie fällt die Nitrate des Bleis und Silbers, des Quecksilberoxyduls und das Quecksilberchlorid. Alle diese Niederschläge werden bald schwer und deutlich krystalli-

nisch. Sie fällt auch die Acetate des Baryts, Kupferoxyds und des Kalkes. Chlorammonium löst den letztern Niederschlag auf.

Das neutrale Ammoniaksalz fällt das Chlorcalcium, Chlorbaryum und Platinchlorid.

Zwei Analysen, mittelst Kupferoxyd und chlorsaurem Kali ausgeführt ergaben:

1. 0,479 Grm. in der Leere getrocknete Säure, CO_2 = 0,527 Grm., und Aq = 0,146 Grm.

2. 0,529 Grm. Säure CO_2 = 0,590 Grm. u. Aq = 0,174 Grm.

Drei Analysen des in der Leere getrockneten Silbersalzes (bei 100° zersetzt es sich), gaben:

3. 0,469 Grm. Salz Ag = 0,302 Grm.

4. 0,408 Grm. Salz Ag = 0,264 Grm.

5. 1,427 Grm. Salz CO_2 = 0,562 Grm. u. Aq = 0,090 Grm.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	30,00	30,41	—	—	10,74
H	3,38	3,64	—	—	0,70
O	—	—	—	—	—
Ag	—	—	64,37	64,70	—

Diese analytischen Resultate stimmen nur mit folgender Formel:

C_3	30,00	C_3	10,77
H_2	3,33	H_1	0,60
O_5	66,67	O_5	23,96
	100,00	Ag	64,67
			100,00

Nimmt man diese Säure für zweibasisch an, was ich glaube, da sie mit Ammoniak ein in schönen Prismen krystallisirendes Salz bildet, so wäre ihre Formel $C_6H_4O_{10}$, und würde der Aepfelsäure $C_8H_6O_{10}$ homolog sein. Um aber diese Homologie, welche dadurch merkwürdig ist, dass die Aepfelsäure, bis jetzt die einzige ihrer Reihe ist, festzustellen, müsste ich nachweisen, dass die neue Säure zweibasisch ist und dass sie in ihren Hauptreactionen eine deutliche Analogie mit der Aepfelsäure zeigt. Ich werde dieses untersuchen; es wird auch interessant sein die beiden andern von der Weinsäure abgeleiteten Säuren auf ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht zu untersuchen.

LXIII.

I. Ueber die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle, auf das Terpenthinöl und sein Hydrat, auf den Zucker und auf den Alkohol. — II. Darstellung der Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak.

Von

Marcellin Berthelot.

(*Compt. rend. tom. XXXIV, Nr.* 21. 799.)

I.

1. *Terpenthinöl. Einwirkung der Säuren.* Die kräftigen Mineralsäuren wirken im Allgemeinen in der Kälte auf das Terpenthinöl: Schwefelsäure und Phosphorsäure verwandeln es in isomere Körper, wie die Untersuchungen Deville's über die Erzeugung des Terebens und des Colophens dargethan haben. Salpetersäure wirkt auf eigenthümliche Weise; durch ihre Gegenwart allein wird die langsame Verbindung der Elemente des Wassers mit dem Carbür veranlasst. Nur der Chlorwasserstoff verbindet sich mit dem Oel und bildet den künstlichen Kampher.

Diese seit langer Zeit bekannten Thatsachen sind die einzigen Fälle, in denen man die Einwirkung der Säuren auf das Terpenthinöl untersucht hat. Ich habe das Studium dieser Frage wieder aufgenommen; folgendes sind die erhaltenen Resultate. Die schwachen Mineralsäuren (Borsäure), die organischen Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure) und das Chlorzink, alles bei der gewöhnlichen Temperatur unwirksame Körper, bringen bei 100° isomere Modificationen des Terpenthinöls hervor. Diese Einwirkung scheint übrigens je nach der Natur und der Stärke der angewandten Säuren zu variiren, und sie geschieht, ohne dass Säuren oder Zinkchlorür sich zu irgend einer Zeit des Versuches im Terpenthinöl auflösen, oder ohne dass sie selbst etwas davon binden. Es sind reine Contactwir-

kungen. Sie erfordern übrigens zu ihrer Vollendung eine gewisse Zeit, und gehen, wie alle in dieser Abhandlung angegebenen Einwirkungen, in verschlossenen Gefässen vor sich.

Wärme. Bis gegen 240° schien mir keine Substanz auf das Oel zu wirken. Gegen 240 bis 250° beginnt das für sich erhitzte Terpenthinöl isomere Producte zu bilden, auf die ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde. Diese spontane Wirkung ist übrigens sehr langsam.

Chlorüre. Die Einwirkung wird besonders bei Gegenwart verschiedener Substanzen beschleunigt und modificirt. Das Wasser, die Chlorüre des Calcium, Strontium, und Ammonium und vorzüglich das Fluorcalcium, alles Körper, welche bei keiner Temperatur im Terpenthinöl löslich sind, üben einen sehr auffallenden Einfluss aus. Das Rotationsvermögen und die Dichte des Terpenthinöls verändern sich in einigen Stunden, ohne dass übrigens eine Gasentwicklung oder die Bildung neuer Producte stattfindet. Die beschleunigende Wirkung der fixen alkalischen Chlorüre und des Chlorbarium ist sehr deutlich.

Veranlasst durch diese Erscheinungen, welche die Einwirkung gewisser Körper durch ihre Gegenwart so deutlich darthun, versuchte ich die Einwirkung der Chlorüre auf verschiedene Körper auszudehnen, welche bisher nur von Säuren verändert wurden.

2. *Terpenthinölhydrat.* Dieser Körper wird bekanntlich in der Hitze durch Säuren in Wasser und Terpinol ($C_{20}H_{16}$, HO) zersetzt. Die nämliche Umänderung wird durch die Gegenwart von Chlorzink bei 100° veranlasst; durch die Wärme allein, über 200°; durch die Gegenwart der Chlorüre von Calcium und Strontium, des Fluorcalcium und des Chlorwasserstoffammoniaks zwischen 160 und 180°. Bei dieser Temperatur schienen das Wasser, Chlorbaryum, die fixen alkalischen Chlorüre keine Einwirkung zu haben.

3. *Zucker.* Der Zucker bietet analoge Erscheinungen dar, welche zum grössten Theil bekannt oder vermuthet, aber bisher noch nicht unter so deutlichen Umständen bestätigt worden sind. Bekanntlich verwandelt sich der Zucker durch verdünnte Säuren in Krümelzucker unter Bindung von Wasser. Die concentrirten Säuren schwärzen ihn und scheiden Wasser ab; die Einwirkung ist in der letzten Hinsicht mit der der Wärme

analog. Eben so löst und verwandelt das Zinkchlorür die Cellulose und um so mehr den Zucker in Krümelzucker, zufolge der Beobachtungen Barreswill's.

Die auf das Terpenthinöl einwirkenden Chlorüre zeigen sich ebenfalls auf den Zucker wirksam. Die erdigen Chlorüre verwandeln ihn bei 100° nach einigen Stunden in Krümelzucker. Mit dem Chlorcalcium und vorzüglich mit dem Chlorwasserstoffammoniak geht die Wirkung rasch bis zur starken Bräunung des Zuckers. Diese in verschlossenen Gefässen und bei 100° bewirkten Reactionen erfordern zu ihrem Gelingen die Gegenwart einer Spur Wasser. Das Wasser allein wirkt schon unter diesen Verhältnissen aber ausserordentlich langsam auf den Zucker. Die Umwandlungen, welche der Zucker allmählich in einer im Kochen erhaltenen wässrigen Auflösung erleidet, sind übrigens bekanntlich von Soubeiran sorgfältig untersucht worden.

Das Fluorcalcium und die fixen alkalischen Chlorüre scheinen nicht die Wirkung des Wassers zu beschleunigen.

4. Alkohol. Säuren. Die ätherbildende Wirkung der Säuren und der Chlormetalle ist bekannt; es entstehen entweder zusammengesetzte Aether, oder eigentlicher Aether, oder gasförmige flüssige oder feste Carburete, welche dem ölbildenden Gase isomer sind.

Wärme. Eine Einwirkung der Wärme, welche sorgfältig und gradweise untersucht wurde, scheint bis zur Rothglühhitze nicht stattzufinden. Die dann sich zeigende Zersetzung scheint sehr complicirt zu sein; sie ist stets von der Bildung des ölbildenden Gases begleitet. Ich habe sie in verschlossenen Gefässen ohne Absatz von Kohle bewirken können; ich habe unter den Producten keinen Aether angetroffen.

Chlorüre. Die Einwirkung der Chlorüre ist deutlicher. Schon Magnus suchte den Alkohol durch Chlorcalcium bei 240° in Aether zu verwandeln, aber erfolglos. Ich bin glücklicher gewesen. Der absolute Alkohol beginnt, wenn er in verschlossenen Gefässen mit der reinen und krystallisirten Substanz erhitzt wird, Aether bei 300° zu entwickeln; bei 360° giebt er Aether und ölbildendes Gas und zwar ohne Veränderung des Chlorürs. Das Chlorstrontium wirkt eben so aber weniger kräftig. Das Wasser, die Chlorüre des Baryum und der Alkalimetalle, das

Jod- und Bromkalium, das Fluorcalcium, schienen mir selbst bei 360° keine Einwirkung zu haben.

Holzgeist. Der reine Holzgeist verhält sich eben so. Für sich allein bis 360° erhitzt, beginnt er sich beim Zusatz von Wasser schwach zu trüben. Chlorcalcium entwickelt daraus von 250° an gasförmiges Methyloxyd. Ueber 360° scheint es gleichzeitig ölartige Flüssigkeiten, ohne Zweifel Carburete, zu bilden.

Das Chlorcalcium wirkt bei 360° weder auf Aether, noch auf die wässrige Lösung des Methyloxydes.

Bei diesen Versuchen wurde das ölbildende Gas auf sehr einfache Weise nach dem von Balard entdeckten Verfahren erkannt und bestimmt. Dieses besteht in der Anwendung des flüssigen Broms zur Absorption des ölbildenden Gases. Directe Versuche zeigten, dass die Absorption augenblicklich und bis auf ein Procent genau ist, selbst bei Gegenwart von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sumpfgas. Man schüttelt das Gas bei Gegenwart von Wasser mit ein wenig Brom in einem verschlossenen Gefässe.

II.

Ich liess den Kohlenwasserstoff, welcher sich auf diese Weise in einer neutralen Flüssigkeit bei hoher Temperatur entwickelte, von Chlorwasserstoff absorbiren, um auf diesem Wege die Chlorhydrate der Aethylbasen zu erhalten.

Ich erhitzte dieses Salz zuerst mit der alkoholischen Lösung von Chlorcalcium, alsdann mit absolutem Alkohol allein. Die so erhaltenen Resultate führten mich dazu, das Chlorammonium auf das Terpenthinöl und den Zucker einwirken zu lassen, und die Versuche anzustellen, welche ich früher erwähnt habe. Die Einwirkung des Chlorwasserstoffammoniaks auf Alkohol zeigt zwei verschiedene Arten von Erscheinungen: Die Aetherbildung einestheils, die Erzeugung von Aethylbasen anderntheils.

1. Aetherbildung. Das Chlorwasserstoffammoniak wirkt auf den Alkohol auf dieselbe Weise, wie das Chlorcalcium. Es bewirkt die Aetherbildung schon bei 260°. Bei 400° ist die Zersetzung des Alkohols fast vollständig. Die in der Röhre erhaltene Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten: in eine wässrige und eine ätherartige. Oelbildendes Gas erzeugt sich wenig.

Diese Einwirkung ist bei 360° mit dem Jodwasserstoffammoniak noch vollständiger.

2. Erzeugung der Aethylbasen. In der wässrigen Schicht unter dem Aether findet sich eine Mischung von Chlorhydraten (oder Jodhydraten) der Aethylbasen in Lösung. Das Aethylamin ist unter diesen Producten vorherrschend. Die Analyse des Platinsalzes bewies diess. Es wurden alle Elemente bestimmt, ausgenommen das Chlor.

Die Bildung des Aethers scheint der Bindung des Kohlenwasserstoffs durch das Chlorammonium vorauszugehen. Ich versuchte auch den Aether allein mit dem Jodwasserstoffammoniak zu erhitzen; die bis 400° erhitzte Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten: die eine war reiner Aether, die andere eine wässrige Auflösung von Jodwasserstoffäthylamin. Die Bildung von ölbildendem Gase ist kaum bemerkbar. Die Erzeugung von Wasser auf Kosten des Aethers, ohne dass gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt wird, stimmt mit der Bindung der Elemente des Carburets durch das Jodwasserstoffsalz überein. In diesem besonderen Falle habe ich die Gegenwart der vierten Base Hoffmann's in den erhaltenen Producten bemerkt.

Das freie ölbildende Gas, wenn es in verschlossenem Gefässe mit Jodwasserstoffammoniak erhitzt wird, wird niemals absorbirt.

Mit reinem Holzgeiste und Chlorwasserstoffammoniak bereitete ich eben so Methyloxyd, ölartige Flüssigkeiten und die chlorwasserstoffsauren Methylbasen, diese letzteren von 300° an. Zufolge der Analyse scheint das erhaltene Platinsalz wenigstens die drei ersten Methylbasen zu enthalten.

Hier geht die Bildung der Basen der Aetherbildung voran und scheint mittelst des Jodwasserstoffammoniaks von 100° an zu beginnen, wiewohl fast unmerklich und bei dieser Temperatur ausserordentlich langsam.

(Der Verfasser glaubt, dass sich diese Erscheinungen besser nach der älteren Aetherintheorie als nach der Aethyltheorie erklären lassen. Er hält dieselben für Contactwirkungen, im Sinne von Mitscherlich.)

LXIV.

Ueber das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift.

Von

P. Gratiolet und ***S. Cloez.***

(*Compt. rend. t. XXXIV. No.* 19, 729.)

Unsere Versuche haben uns zu dem Resultate geführt, dass das Gift der Hautpusteln der Kröten und Erdsalamander, wenn es frisch unter die Haut eines Vogels oder einer Eidechse eingeimpft wird, eine sofortige Betäubung oder convulsivische Zufälle veranlasst, welchen ein schneller Tod folgt. Werden dieselben Substanzen in geringerer Dose kleinen Nagethieren eingeimpft, so veranlassen sie nur vorübergehende Zufälle.

Eine kleine Schildkröte (*T. mauritanica*), welche an dem rechten hintern Fuss gestochen wurde, schien anfangs nicht die Wirkungen des Giftes zu empfinden; indessen zeigte sich nach einigen Tagen eine allmähliche Erschlaffung in dem verletzten Gliede; bald traten die Symptome einer wirklichen Lähmung ein und das acht Monate aufbewahrte Thier hatte nach dieser Zeit nicht die in diesem Theile vernichtete Bewegung wiedererlangt. Diese Thatsache scheint die Möglichkeit einer partiellen Vergiftung darzuthun.

Um zu bestimmen, ob das lange Zeit aufbewahrte Gift seine activen Eigenschaften behält, trockneten wir den 25. April 1851 eine gewisse Menge (2 Grm. ohngefähr) Krötengift ein. Der aufbewahrte Stoff wurde den 16. März 1852 versucht; eine kleine Menge der etwas befeuchteten Substanz wurde einem Distelfinken eingeimpft, der fast sogleich mit den gewöhnlichen Symptomen starb.

Es war demnach erwiesen, dass das getrocknete Gift sehr lange Zeit, vielleicht für immer, seine giftigen Eigenschaften behält. —

Nach dieser Thatsache schien es uns interessant, zu versuchen, das wirksame Princip des Giftes zu isoliren, um seine Natur und die chemische Zusammensetzung zu studiren.

Das getrocknete Gift wurde zuerst in der Kälte mit rectificirtem Aether behandelt; hierauf wurde der Aether verdampft; es blieb ein Rückstand, welcher unterm Mikroskope aus Granulationen zusammengesetzt schien, die ein ölartiges Ansehen hatten und in deren Mitte man sehr kleine nadelförmige Krystalle sehen konnte.

Dieser Rückstand wurde vor seinem völligen Austrocknen einem Grünling eingeimpft. Es erfolgte sogleich ein tiefer Schlaf, der von Zeit zu Zeit durch convulsivische Erbrechungen unterbrochen wurde; der Tod folgte nach vier Minuten.

Das wirksame Princip dieses Giftes ist demnach bis zu einem gewissen Grade in Aether löslich.

Es blieb übrig, die mit Aether behandelte und von den Fetten befreite Masse zu untersuchen. Entscheidende Versuche zeigten darin sehr giftige Eigenschaften; man kann demnach annehmen, dass das Gift, wenigstens ein sehr beträchtlicher Theil dieses Giftes, nicht die ölartig erscheinende Substanz ist, welche der Aether vollkommen auflöst.

Diese jedenfalls giftige Substanz wurde sorgfältig getrocknet und gepulvert; der während des Pulverns aufsteigende Staub bewirkte ein heftiges Niesen. Das Pulver wurde mit heissem Alkohol behandelt. Der Rückstand wurde durch Filtriren getrennt und durch Auswaschen mit kochendem Alkohol von den letzten Spuren löslicher Substanzen befreit. Wir hatten demnach das in Alkohol Gelöste und den unlöslichen Rückstand zu untersuchen.

Eine ziemlich grosse Menge dieses Rückstandes wurde, schwach mit destillirtem Wasser befeuchtet, unter den Flügel eines Hänflings eingeimpft. Das Thier erlitt dadurch keinen Nachtheil. Den folgenden Tag war die kleine Wunde vernarbt und der eingeimpfte Stoff gänzlich resorbirt.

Der mit heissem Alkohol behandelte Rückstand scheint demnach keine giftigen Eigenschaften zu haben; er bildete ungefähr $^9/_{10}$ der ursprünglichen Masse.

Es blieb noch übrig, die alkoholische Lösung zu untersuchen; sie wurde im Wasserbade verdampft und hinterliess eine harzartige Masse. Diese Masse an einem Goldammer versucht, bewirkte augenblicklich heftige, fast sofort tödtliche Zufälle.

Daher ist es nicht zu bezweifeln, dass das wirksame Princip

des Krötengiftes in geringem Grade in Aether, in Alkohol aber sehr löslich ist. Es ist demnach keine eiweissartige Masse, wie man nach der allgemeinen, über die Natur der animalischen Gifte angenommenen Meinung vermuthen könnte.

Die giftige, durch Verdampfen des Alkohols abgeschiedene Substanz ist ganz löslich in stark mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser. Die Auflösung wird sofort durch Platinchlorid gelb gefällt, und giebt mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid einen reichlichen, weissen Niederschlag.

Diese den Alkaloiden zukommenden Reactionen veranlassten uns, die Einwirkung des Ammoniaks zu versuchen; wir erhielten so einen flockigen, in Wasser unlöslichen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Diese essigsaure Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen Rückstand von krystallinischem Ansehen, welcher einem Hänfling eingeimpft wurde. Das Thier zeigte anfangs Aufregung, Munterkeit und sodann Reizbarkeit; nach einer Stunde waren aber die Füsse gelähmt, nnd der Tod erfolgte unter tetanischen Zufällen in vier Stunden.

Die kleine Menge der uns zu Gebote stehenden Substanz erlaubte uns nicht, unsere Versuche weiter auszudehnen. Die von uns beobachteten Thatsachen scheinen aber die Wahrscheinlichkeit darzuthum, dass ein alkaloidisches Gift in dem Secretionsstoff der Hautpusteln der Batrachier vorhanden ist. Wir beschäftigen uns gegenwärtig damit, eine hinreichende Menge dieses Giftes zu sammeln, um zu einem entscheidenden Beweis zu gelangen, der vielleicht einiges Licht über die Natur der animalischen Gifte werfen könnte.

Noch erwähnen wir, dass bei allen Vögeln, welche den Versuchen unterworfen wurden und starben, die halbzirkelförmigen Kanäle des Ohres stets sofort mit Blut angefüllt gefunden wurden.

LXV.

Ueber die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen.

Von

C. Becquerel.

(Auszug.)

(*Compt. rend. XXXIV, No.* 16, 574.)

Die chemischen Veränderungen, welche feste, mehr oder weniger unlösliche Körper in Berührung mit mehr oder weniger schwach auf sie einwirkenden Auflösungen mit oder ohne Beihülfe elektrischer Kräfte erleiden, sind seit langer Zeit der Gegenstand meiner Untersuchungen, die ich sowohl wegen der Principien, die daraus hervorgehen, als auch wegen ihrer Anwendungen in den Naturwissenschaften, den Künsten und der Industrie unternahm. Ich bemühte mich zuerst die Erscheinungen mit Hülfe der Elektricität zu erzeugen, dann indem ich nur die Affinitäten wirken liess; von diesem Gesichtspunkte aus betrachte ich die Elektrochemie.

Das Studium der langsamen Einwirkungen ist im Allgemeinen vernachlässigt worden, weil es oft mehr oder weniger lange Zeit und die Mitwirkung der Elektricität erfordert, welche bisher als eine accessorische, den Affinitäten untergeordnete Kraft angesehen wurde. Man darf gegenwärtig nicht in Zweifel ziehen, dass die bei der Berührung der festen und flüssigen Körper entwickelte Elektricität einen chemischen Ursprung habe, wer diese Wahrheit leugnete, würde die Beziehungen verkennen, welche die elektrischen Kräfte und die Affinitäten verbinden, und die dazu dienen, um eine Menge chemischer Wirkungen hervorzurufen, die unbemerkt geblieben wären, wenn man sie nicht zu benutzen gesucht hätte.

Die elektrischen Kräfte, obwohl ganz den Affinitäten untergeordnet, dürfen nicht nur als einfache, accessorische Kräfte betrachtet werden; denn in vielen Fällen und besonders in den

langsamen Wirkungen, werden sie oft Ursachen, welche nur chemische Wirkungen hervorzurufen oder den bereits begonnenen eine grössere Energie zu geben im Stande sind. Wenn demnach zwei sich berührende Körper, ein fester und ein flüssiger, sehr langsam auf einander einwirken, so dass sie unbemerkliche chemische Wirkungen hervorrufen, so kann man mittelst eines dritten Körpers unter passenden Verhältnissen den Affinitäten eine neue Energie mittheilen, und diese Wirkungen werden dann deutlicher. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren dann fast stets, wiewohl sie unlöslich sind.

Ich führe mehrere bemerkenswerthe Beispiele an von der Vermittelung der Elektricität bei den langsamen chemischen Wirkungen und erwähne unter andern folgenden Versuch: Man nimmt eine Flasche, welche eine Auflösung von Chlornatrium enthält, die 3 oder 4^0 an Araeometer zeigt; auf diese Flüssigkeit legt man horizontal eine dünne runde Eisenplatte, in deren Mitte Kupfer- oder Platindraht spiralförmig aufgerollt ist; der Stiel, welcher die Platte hält, ist von Kupfer oder Platin und geht durch den Kork, welcher die Flasche unvollkommen verschliesst. Man taucht die Platte so weit hinab, bis die Oberfläche etwas von der Auflösung bedeckt ist. Die elektro-chemische Wirkung zeigt sich bald durch Oxydation des Eisens unter dem vereinigten Einflusse der Luft und des Wassers. Das an dem Theile des Kupfer- oder Platindrahtes, welcher die Flüssigkeit berührt, abgeschiedene Natron steigt, wegen der Anziehung von Kohlensäure an der Spirale, in die Höhe, bis es damit gesättigt ist; das gebildete kohlensaure Natron krystallisirt zwischen den Windungen des Drathes in rhombischen Prismen. Man erhält auf diese Weise die Carbonate des Kalis und mehrerer erdigen Oxyde krystallisirt.

Ich gehe nun zu einer andern Art von Erscheinungen.

Einwirkungen verschiedener alkalischer oder metallischer Auflösungen auf den Kalkstein (CaO, CO_2).

1. Bildung des neutralen phosphorsauren Kalks ($2CaO, PO_5, 4HO$). Lässt man langsam unter Vermittlung von Kohlensäure eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak von 5^0 auf ein Stück Kalkstein einwirken, so erscheinen allmählich auf der Oberfläche grade rhombische Prismen, welche zweiflächig zuge-

spitzt sind, und die Zusammensetzung des neutralen phosphorsauren Kalks haben.

Man erhält diese Verbindung sehr rein, wenn der kohlensaure Kalk durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten worden war. —

2. Kohlensaures Bleioxyd. (PbO, CO_2). Man erhält diese Verbindung wie das natürliche krystallisirt, wenn man langsam mehrere Monate hindurch auf Kalkstein eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von Chlorblei einwirken lässt; die Krystalle bilden grade rhombische, oder regelmässige sechsseitige Prismen, oder auch sechsseitige Prismen mit Zuspitzungen.

3. Zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd (Malachit). ($2CuO, CO_2, 2HO$). Ich lehrte bereits vor zwanzig Jahren ein Verfahren kennen, durch welches man Malachit erzeugen kann. Hier werde ich das Verfahren viel ausführlicher als früher mittheilen.

Wird ein Stück grober, poröser Kalkstein in eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 12 bis 13° Baumé getaucht, so entwickelt sich Kohlensäure, während sich salpetersaurer Kalk, welcher sich löst, und unlösliches basisches salpetersaures Kupferoxyd bildet, das sich in hellgrünen, nadelförmigen Krystallen auf den Kalkstein niederschlägt. Die Reaction erstreckt sich allmählich durch Einsaugung von Aussen nach dem Innern und bleibt nur dann stehen, wenn das basisch-salpetersaure Salz so die Zwischenräume verstopft, dass sich die Capillarität nicht mehr äussern kann.

Wenn man nun das mit Krystallen von basisch-salpetersaurem Kupferoxyd bedeckte Stück Kalkstein in eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Alkali von 5 bis 6° B. eintaucht, so wird man bald bemerken, dass diese Krystalle allmählich eine grüne Farbe annehmen, welche von der Bildung basischen kohlensauren Kupferoxydes (Malachit) herrührt. Einige Tage genügen zur vollständigen Umwandlung; wenn die Operation sehr verlängert wird, so geht die grüne Farbe in eine himmelblaue über, in Folge der Bildung eines Doppelkarbonates von Kupfer und Natron. Diese neue Verbindung krystallisirt in sehr kleinen glänzenden Krystallen, welche stark dem Kalksteine anhaften.

Bei einem vor acht Jahren mit dem doppelt-kohlensauren

Kali angefangenen Versuche erhielt ich schöne blaue Krystalle von einem Millimeter Seite; die Krystalle sind grade rechtwinklige Prismen, deren abgestumpfte Kanten der Basis ein unvollständiges Oktaeder geben, welches noch einen geringen Theil dieser Base beibehält. Diese Form gleicht der des arseniksauren Kupferoxydes.

Es kommt zuweilen, vorzüglich bei einer concentrirten Auflösung von Bicarbonat vor, dass die Reaction des alkalischen Bicarbonats kein grünes sondern ein blaugrünliches Product erzeugt, dessen Natur schwer zu erkennen ist, in Folge seiner Mischung mit dem zweibasischen Carbonat. Die Analyse der vorher beschriebenen, verschiedenen Producte zeigt, dass, wenn man 1 Aequivalent zweibasisches salpetersaures Kupferoxyd auf 1 Aeq. doppeltkohlensaures Natron wirken lässt, 2 Aeq. zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd und 1 Aeq. salpetersaures Natron erzeugt werden.

Bei den vorhergehenden Erscheinungen zeigt sich eine bemerkenswerthe Wirkung: Das durch doppelte Zersetzung mit kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Kupferoxyd gebildete basisch-salpetersaure Kupferoxyd besteht aus einem pulverförmigen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung unverändert zu sein scheint; demnach bleibt bei der Substitution von einem Aequivalente Salpetersäure durch 2 Aeq. Kohlensäure die Form unverändert. Diese Art von doppelter Zersetzung, welche in der Natur häufig vor sich geht, offenbart uns wahrscheinlich die Art der Bildung gewisser Epigenien.

Der abgeschiedene, dem Kalkstein anhaftende Malachit bildet kleine seidenartige Knollen, wie man ihn häufig in der Natur antrifft; er besitzt wenig Härte, vielleicht wird man ihm mehr Härte ertheilen können, wenn man ihn noch langsamer bilden lässt. Diese Verbindung erleidet weder im kochenden Wasser noch an der Luft eine Veränderung.

Während der Umwandlung des zweibasischen kohlensauren Kupferoxyds in Doppelcarbonat treten aus dem Innern des Kalksteins mehr oder weniger dünne Fäden von kohlensaurem Kalk heraus, welche gewunden und spitz sind. Sie bilden sich, indem aus den Spalten Ströme der concentrirten Auflösung von salpetersaurem Kalk heraustreten, welche durch die Reaction des salpetersauren Kupferoxyds auf den Kalkstein entsteht.

Sobald diese Auflösung mit dem doppelt-kohlensauren Natron in Berührung kommt, bildet sich kohlensaurer Kalk, indem der flüssige Strom fest wird.

Es ist wesentlich, salpetersaures Kupferoxyd anzuwenden, das frei von Sulphat ist, um die Bildung von schwefelsaurem Kalk zu vermeiden, der auf dem Kalkstein krystallisiren würde.

Der gebildete Malachit hat ein mattes Ansehen; um ihm seinen gewöhnlichen Glanz und die dem Malachit eigenthümliche Farbe zu geben, ist es wegen seiner geringen Härte nöthig, ihn mit einem Firniss von Gummi-Lack zu überziehen und dann allmählich mit Bimstein und Tripel zu poliren.

Ich habe ein 4 Decimeter hohes Gefäss von Grobkalk der Umgegend von Paris, welches $^1/_2$ Millimeter dick mit Malachit bedeckt ist. Allerdings bietet dieser Malachit nicht die schönen concentrischen Zonen dar, welche diesem Mineral den so hohen Preis geben; aber man kann sie vielleicht erhalten, wenn man einen concentrische Lagen enthaltenden Kalkstein anwendet; wenigstens glaube ich diess nach einigen damit gemachten Versuchen.

Wenn man den mit basisch-salpetersaurem Kupferoxyd bedeckten Kalkstein in eine verdünnte Kalilösung anstatt in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron eintaucht, so ändern sich die Reactionen; es findet Zersetzung des basisch-salpetersauren Kupferoxyds, Bildung von salpetersaurem Natron und Abscheidung von Kupferoxydhydrat (CuO, HO) in sehr feinen, blauen, dem Kalkstein anhängenden und an der Luft unveränderlichen Krystallen statt. Diese Krystalle sind verworren auf der Oberfläche des Kalksteins gruppirt, und haben ein angenehmes Aussehen.

Wenn man das Kupferoxyd CuO, HO, mit dem gefällten kohlensauren Kalk bereitet und es nach vorherigem Auswaschen mit kaltem Wasser in der Leere trocknet, so erhält man ein schön blaues, an der Luft unveränderliches Pulver, welches dem unter dem Namen *Cendres bleues* bekannten Bergblau gleicht, das seit langer Zeit in England nach einem unbekannten Verfahren bereitet wird.

Da mir die Analyse zeigte, dass dieses Product die nämliche Zusammensetzung wie das Hydrat CuO, HO hat, welches man durch Eingiessen einer Kali- oder Natronlösung in Kupfer-

oxydsalzlösung erhält, so muss man daraus schliessen, dass sich beide nur durch den Molekularzustand unterscheiden und dass das erstere beständiger ist, als das zweite.

4. Basisch-schwefelsaures Kupferoxyd (Brochantit). — Dieses Mineral kann mit der grössten Leichtigkeit und mit dem den natürlichen Exemplaren eigenthümlichen Ansehen erhalten werden, wenn man mehrere Monate hindurch ein Stück porösen Kalkstein mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in Berührung bringt. Es scheiden sich allmählich auf der Oberfläche des Kalksteins kleine krystallinische Knollen von hellgrüner Farbe und eine grosse Menge von Krystallen von schwefelsaurem Kalk aus. Das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd kann man ebenfalls in zweibasisches kohlensaures Kupferoxyd verwandeln, wenn man es einige Zeit mit einer Auflösung von doppelt-kohlensaurem Natron in Berührung bringt.

Ich erhielt noch andere Producte durch Einwirkung des Kalksteins auf andere Metalllösungen, welche ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

Producte der Einwirkung der alkalischen Lösungen auf schwefelsauren Kalk (CaO, SO_3).

1. Arragonit (CaO, CO_2). Ich habe in einer früheren Abhandlung gezeigt, dass man den in primitiven Rhomboedern krystallisirten, kohlensauren Kalk erhalte, wenn eine schwache Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron (von 2^0) auf Platten von schwefelsaurem Kalk (Gyps von Montmartre) einwirkt. Wenn man eine Auflösung von 5 bis 6^0 anwendet, so krystallisirt der kohlensaure Kalk in rechtwinkligen Prismen, das heisst, es bilden sich Krystalle von Arragonit. Diese Krystalle scheinen durch die Vereinigung mehrerer anderer, welche die primitive Form mit Modificationen darbieten, gebildet zu werden.

Es ist demnach erklärlich, warum sich der Arragonit in den gyps- und den salzführenden Schichten, wie in Spanien, den Pyrenäen, Salzburg, Sicilien u. s. w. findet, in denen sich die zu seiner Bildung nöthigen Bedingungen vorfinden.

2. Krystallinischer kohlensaurer Kalk. Wenn Platten von schwefelsaurem Kalk mehrere Monate hindurch in eine Kaliauflösung von 10^0 in eine unvollkommen verschlossene Flasche

eingetaucht werden, so verwandeln sie sich in kohlensauren Kalk von krystallinischer Textur. Bei dieser Umwandlung findet ebenfalls Substitution der Schwefelsäure des Gypses durch die Kohlensäure der Luft statt.

LXVI.

Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre u. s. w.

Von

Alvaro Reynoso.

(*Compt. rend. XXXIV, Nr.* 21. 795.)

Die nachstehenden Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Man bringt die Substanz mit Wasser in eine unten verschlossene grüne Glasröhre, schmilzt das andere Ende vor der Lampe zu und bringt die Röhre in einen Flintenlauf, welche an dem einen Ende mit dem Hammer zugeschlagen und am andern mit einer Schraube verschlossen wird. Dieser Flintenlauf wird in einem Oelbade 5 bis 6 Stunden lang bis auf 280 und 300° erhitzt. Man muss die Versuche auf diese Weise anstellen um sich vor Unfällen zu sichern, die sich häufig ereignen, denn es explodiren von 10 Röhren wenigstens 8. Unter diesen Umständen ist der Versuch weniger gefährlich. Man darf indessen auch keine anderen Vorsichtsmassregeln vernachlässigen, denn zuweilen wird der Flintenlauf mit hinweggeschleudert, wenn die Röhren explodiren. Auch das Oel kann herausgeschleudert werden und Feuer fangen.

Ein anderer Unfall, der sich vorzüglich dann ereignet, wenn das Oel zum ersten Male erhitzt wird, ist der, dass dieses sich in Folge des Aufschäumens entzündet.

Pyrophosphate. Die Pyrophosphate des Kali und Natron verwandeln sich beim Erhitzen mit Wasser auf 280° in die

Phosphate des Kali und Natron von der Formel $2MO, HO, PO_5$.

Wenn mit Wasser ein Pyrophosphat erhitzt wird, welches ein unlösliches Phosphat zu bilden vermag, so zersetzt es sich in ein saures Phosphat, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in ein dreibasisches Phosphat, welches sich fast stets krystallisirt abscheidet. Diese Reaction geschieht nach folgender allgemeinen Formel:

$$(2MO, PO_5)^2 + 2HO = 3MOPO_5 + MOPO_5, 2HO.$$

Indessen ist die Reaction nicht immer so einfach, wenn das saure Phosphat fähig ist, eine Zersetzung durch die Wärme zu erleiden; alsdann zersetzt sich das saure Phosphat selbst in dreibasisches Phosphat und in Phosphorsäure, welche gelöst bleibt,

$$(MOPO_5, 2HO)^3 = 3MOPO_5 + (PO_5 3HO)^2,$$

so dass dann in der Flüssigkeit nur Phosphorsäure enthalten ist, während alles metallisches Phosphat im Niederschlage sich befindet.

Ich glaubte, dass noch andere Fälle vorkommen könnten, in welchen das saure Phosphat durch Reaction auf das dreibasische Phosphat das gewöhnliche Phosphat, $2MO, HO\ PO_5$, bilden könnte. Indessen geschieht diess niemals mit einem Pyrophosphat, welches ein unlösliches dreibasisches Phosphat bilden kann; ich überzeugte mich davon, als ich saures phosphorsaures Silberoxyd mit dreibasischen Phosphate kochte.

Die Zersetzung des sauren Phosphates kann theilweise oder vollständig sein.

Werden die Pyrophosphate des Zinks, Silbers, Kobalts, Nickels und des Kadmiums mit Wasser erhitzt, so zersetzen sie sich in saure Phosphate, welche in der Flüssigkeit gelöst bleiben und in dreibasische Phosphate, welche sich niederschlagen. Die Reaction ist sehr deutlich bei dem pyrophosphorsauren Silberoxyd, welches weiss ist und beim Erhitzen in gelbes dreibasisches Phosphat übergeht, welches sehr leicht von dem in der Flüssigkeit gelösten sauren Phosphate durch Decantiren getrennt werden kann.

Die Pyrophosphate des Bleis, Kupfers und des Eisens zersetzen sich ebenfalls in saure Phosphate und in dreibasische Phosphate; aber die sauren Phosphate werden zum Theil zer-

setzt, so dass mehr oder weniger grosse Mengen sauren Phosphates in Lösung bleiben.

Endlich zersetzen sich die Pyrophosphate des Urans und des Kalks in Phosphorsäure und in dreibasisches Phosphat, in Folge der Zersetzung des sauren Phosphates. Beim pyrophosphorsaurem Kalk bleiben zuweilen unmerkliche Spuren von Kalk in Lösung, während die Menge der freien Phosphorsäure sehr beträchtlich ist.

Wird der saure phosphorsaure Kalk mit Wasser auf 280° erhitzt, so zersetzt er sich in dreibasisches Phosphat und in Phosphorsäure. Die Zersetzung ist aber niemals so vollständig als die, welche bei der Bildung des sauren Phosphates durch Zersetzung des Pyrophosphates stattfindet; ferner geschieht sie langsamer und es bildet sich krystallisirter phosphorsaurer Kalk.

Die sauren Phosphate besitzen einige gemeinschaftliche Eigenschaften: sie werden alle durch absoluten Alkohol gefällt; es bildet sich ein amorphes Hydrat von dreibasischem Phosphat und Phosphorsäure, welche in der Flüssigkeit nebst einer mehr oder minder grossen Menge sauren Phosphates gelöst bleibt, das durch Alkohol nicht vollständig gefällt worden ist. Das Phosphat, welches durch Fällen des sauren Kobaltphosphates mittelst Alkohol erhalten wird, ist rosenroth und hat zur Formel:

$$3CoO, PO_5, 8HO;$$

das des Zinks hat die Formel:

$$3ZnO, PO_5, 6HO.$$

Alle diese sauren Phosphate haben die Eigenschaft, eine gewisse Menge dreibasisches Phosphat zu lösen, welches sie beim Kochen wieder abscheiden. Sie stellen alle gummiartige Massen dar, ohne irgend einen Anschein von Krystallisation.

Alle erhaltenen dreibasischen Phosphate sind wasserhaltig und grösstentheils krystallisirt.

Das phosphorsaure Kupferoxyd ist dunkelgelblichgrün. Es zeigt sich in etwas spitzen Oktaëdern, welche kreuzweise gruppirt sind. Die Oktaëder scheinen denen des natürlichen Kupferphosphates mit 6 p. C. Wasser ähnlich zu sein. Das Phosphat des Kobalts hat die nämliche Form, wie die des Kupfers, aber die Krystalle sind kleiner. Es ist rosenroth, verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird violett.

Das Phosphat des Kalks krystallisirt in rechtwinklichen Tafeln.

Das Kalkphosphat, welches durch Erhitzen des sauren Phosphates erhalten wird, erhält man in undeutlichen, an den Enden abgestumpften Prismen.

Das Zinkphosphat wurde in zwei Formen erhalten: 1) in grossen abgeplatteten Prismen, welche symmetrische Modificationen auf allen ihren horizontalen Kanten darboten; 2) in Blättern.

Das Bleiphosphat erhält man in rhomboidalen Tafeln.

Alle diese Krystalle, mit Ausnahme derer des Kupfers und des Kobalts, welche nicht untersucht wurden, lassen beim Durchgang des polarisirten Lichtes das Bild wieder erscheinen und geben Farben durch das Prisma.

Ich habe noch andere Eigenschaften bei den Phosphaten beobachtet.

Wird das Silberphosphat in einer Platinschale noch nicht zum Glühen erhitzt, so wird es dunkelorangeroth; beim Erkalten nimmt es seine ursprüngliche Farbe wieder an.

Das mit Quecksilberchlorid gekochte pyrophosphorsaure Natron bildet Quecksilberoxychlorür von der Formel $HgCl, 4HgO$.

Das pyrophosphorsaure Uranoxyd ist, wenn es so eben gefällt ist, körnig. Ueberlässt man es auf dem Filter einige Tage sich selbst, so ballt es sich zusammen, wird durchsichtig, sehr zerbrechlich und besitzt einen muscheligen Bruch.

Dieselbe Erscheinung zeigt das pyrophosphorsaure Nickeloxyd.

Metaphosphate. Werden die Metaphosphate mit Wasser auf 280° erhitzt, so zersetzen sie sich in dreibasische Phosphate, saure Phosphate und Phosphorsäure:

$$(MO, PO_5)^6 + 12HO = 3MO, PO_5 + (MOPO_5, 2HO)^3 + (3HO, PO_5)^2.$$

Wenn die sauren Phosphate bei 280° nicht bestehen können, so zersetzen sich dann die Metaphosphate in dreibasische Phosphate und Phosphorsäure. Diess geschieht mit dem Metaphosphorsauren Kalk:

$$(CaOPO_5)^6 + 12HO = (3CaOPO_5)^2 + (2HOPO_5)^4.$$

Jodür und Bromür des Cyans. Da nach Pelouze, die Cyanwasserstoffsäure im Wasser in ameisensaures Ammoniak umgewandelt wird, und da das Jodür und Bromür des Cyans

betrachtet werden kann als Cyanwasserstoffsäure in welcher das Brom und Jod den Wasserstoff vertreten, so wünschte ich zu erfahren, welches die Einwirkung des Wassers auf diese Verbindungen sein würde.

Werden sie der Einwirkung des Wassers bei 280° unterworfen, so zersetzen sie sich in Kohlensäure und in Jodwasserstoff- oder Bromwasserstoffammoniak:

$$C_2BrN + 4HO = (CO_2)_2 + BrH, NH_3$$
$$C_2JN + 4HO = (CO_2)_2 + JH, NH_3.$$

Indessen müssen diese Producte von secundären Zersetzungen herrühren. Da die bromirte oder jodirte Ameisensäure nicht bestehen kann, ohne sich in Kohlensäure und Jodwasserstoff zu zersetzen, so lässt sich die Reaction leicht erklären.

Cyanüre. Wenn die Cyanüre des Silbers und des Quecksilbers in verschlossenen Röhren bis 280° erhitzt werden, so zersetzen sie sich in kohlensaures Ammoniak und in metallisches Silber und Quecksilber. Das Silber ist zuweilen sehr gut krystallisirt. Die andern Cyanüre zersetzen sich in ameisensaures und kohlensaures Ammoniak und in Metalloxyde.

Das Ferrocyanür und das Ferrocyanid des Kalium zersetzen sich vollständig in ameisensaures Kali, kohlensaures Ammoniak und Eisenoxyd.

Sulphocyanüre. Wird das Schwefelcyankalium mit Wasser bis zu 280° erhitzt, so zersetzt es sich in doppeltkohlensaures Kali und in Schwefelwasserstoff-, Schwefelammonium:

$$C_2NKS_2 + 6HO = KO(CO_2)_2, HO + (SH)_2NH_3.$$

Organische Basen. Ich habe nicht das Verhalten aller organischen Basen untersucht. Aber zufolge einiger Versuche glaube ich schliessen zu können, dass die organischen Basen, wenn sie bis 240 oder 260° mit Wasser erhitzt werden, die nämlichen flüchtigen Basen bilden, wie durch Erhitzen mit Kali. So habe ich mit dem Narkotin das Metacetamin und mit dem Chinin das Chinolein erhalten. Bekanntlich erhielt die letztere Base Gerhardt, als er Chinin mit ätzenden Alkalien erhitzte.

LXVII.

Ueber die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden.

Von

Bobierre.

(*Compt. rend. tom. XXXIV, Nr.* 18. 688.)

Durch die Veränderung der zur Schiffsbekleidung des Schiffes *Sarah* angewandten Bronze wurde ich veranlasst, vergleichungsweise die Eigenschaften seiner Legirung und derjenigen vieler anderer Beschläge zu untersuchen, deren Dauerhaftigkeit in der See mir bekannt war. Ich erkannte bald, dass die Dauerhaftigkeit der Bronze durch die Art ihrer Zusammensetzung bedingt werde, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgehen wird.

Die erste Probe von Bronze, welche ich untersuchte, war von dem Schiffs-Beschlage der Sarah. Sie war im März 1849 verwendet worden, hatte sich aber an einigen Stellen im Mai 1850 schon so durchlöchert, dass man sie zu Calcutta erneuern musste.

Der Beschlag der Sarah war fast gleichmässig abgenutzt, nur hatte er am Vordertheil und den Seiten am meisten gelitten. Das Metall war mit einem weissgrünlichen Beschlage bedeckt, in welchem ich 22,2 p. C. Zinnoxyd fand. Die Farbe der Legirung näherte sich mehr der des Kupfers als der der Bronze. Gewisse Platten waren unversehrt, andere waren auf der Oberfläche angegriffen und zeigten gekrümmte Linien. Die am meisten angegriffenen Platten waren ganz durchlöchert. Beim ersten Anblick sah man, dass das Korn grob, wenig dicht, der Glanz mittelmässig und die Legirung heterogen war. Der Mangel an Homogenität in der Bronze zeigte sich vorzüglich auf dem frischen Bruche, man erkannte leicht Auftreibungen in der Masse, und vorzüglich Zinnflecke, welche die unvollkommene

Vertheilung des Metalles darthaten, was dem Kupfer gegenüber das positive Element vertreten sollte.

Da ich wusste, dass das Paquetboot Ferdinand während zehnjähriger Schifffahrt ein und denselben Bronzebeschlag behalten hatte, verschaffte ich mir eine Platte von dieser Legirung. Ich erhielt auch ein Stück Bronze, von dem Beschlage der Aline, welche mehrere Jahre der Einwirkung des Seewassers ohne eine sichtbare Veränderung widerstanden hatte. Ich verschaffte mir auch noch einige Platten von der Sarah, welche in verschiedenen Graden eine Veränderung erlitten hatten.

Meine analytischen Versuche machte ich vergleichungsweise mit diesen verschiedenen Metallsorten, der Anblick allein liess einen sehr bedeutenden Unterschied zwischen den ausgezeichneten Bronzen des Paquetbotes Ferdinand und der Aline und der fehlerhaften Legirung der Sarah erkennen. Diese Bronzen besassen nämlich eine Farbe welche sich mehr der des Kanonenmetalls als der des Rothkupfers näherte; ihr Korn war vollkommen fein, ihre Textur zeigte sich auf dem Schnitte ganz homogen; ihre Härte war grösser. Endlich hatten sie sich gleichmässig abgenutzt; ihre Dicke war an allen Punkten dieselbe, und die zersetzende Einwirkung des Seewassers wurde nur durch eine Reihe paralleler Linien von einigen Millimetern Länge angedeutet.

In allen bronzenen Beschlägen, fand ich eine nachweisbare Menge Arsenik. Ich bestimmte dieses jedoch nicht, da seine Gegenwart in der Legirung keinen Schaden verursacht.

Es folgen hier die Analysen der verschiedenen Sorten:

In 1000 Theilen angewandter Substanz:

Producte.	Kupfer.	Zinn.	Blei.	Arsenik.	Beobachtungen.
1. Vollkommen durchlöcherte Platte d. Sarah (Leebord)	971	24	5	Spuren	
2. Durchlöcherte Platte d. Sarah (Steuerbord)	968	24	8	Spuren	
3. Platte in gutem Zustande (nämliches Schiff, Leebord)	959	29	12	Spuren	
4. Platte in gutem Zustande (nämliches Schiff, Steuerbord)	960	31	9	Spuren	
5. Platte in sehr gutem Zustande (nämliches Schiff, Steuerbord)	952	35	13	Spuren	Das analysirte Stück wurde von der besten Stelle der Platte gewählt.
6. Platte eines Beschlages, welcher sich mittelmässig erhalten hatte	959	34	7	Spuren	Vom Rheder Herrn de la Brusse zu Nantes erhalten.
7. Beschlag des Paquetboots Ferdinand, welcher 10 Jahre in d. See gewesen war	953	41	6	Spuren	
8. Anderes Stück des nämlichen Beschlages (dasselbe Ansehen)	847	44	9	Spuren	
9. Beschlag der Aline, welche lange zur See gewesen war	935	55	10	Spuren	
10. Nägel von schön aussehender Bronze, zum Schiffsbau dienend	—	66	—	—	
11. Aehnliche Legirung von Varuz, Giesser zu Nantes erhalten. Schönes Ansehen	—	56	—	—	

Aus diesen Resultaten geht deutlich hervor:

Dass das positive Metall in den fehlerhaften Legirungen in sehr geringer Menge enthalten ist;

Dass man bis zu einem gewissen Grade eine Proportionalität der Menge der oxydablen Metalle und der Veränderlichkeit der Legirung nachweisen kann;

Dass die dauerhaften Beschläge mindestens 4 p. C. Zinn in der Legirung enthalten;

Endlich, dass das Korn der fehlerhaften Legirung grob und ihre Farbe schlecht ist, dass Zinnflecken in ihr vorkommen, kurz, dass das positive Metall in der Masse schlecht vertheilt ist, wenn es in geringerer Menge als 4 p. C. vorhanden ist.

LXVIII.

Ueber den Gebrauch des Collodium in der Photographie.

Von

Bingham.

(*Compt. rend. tom. XXXIV*, 19. 725.)

Obwohl mittelst Eiweiss auf dem Glase recht schöne Bilder erzeugt werden, so hat doch dieses Verfahren das Unangenehme, dass, um ein Bild zu erhalten, die Platten lange Zeit der Camera obscura ausgesetzt werden müssen, so dass sich dieses Verfahren nur bei Landschaften und Architecturen nicht aber bei Portraits anwenden lässt.

Ich werde jetzt die Details eines Verfahrens mittheilen, durch welches man mittelst Collodium auf Glas Bilder erhält, die denen auf mit Eiweiss überzogenen Platten nicht nachstehen und die Daguerreotype selbst an Empfindlichkeit für das Licht übertreffen.

In einer 1850 zu London veröffentlichen Brochüre habe ich die Anwendung des Collodium in der Photographie angegeben. Das Verfahren ist sehr einfach, es besteht einfach in der Substitution des Eiweisses nach Niepce durch eine Schicht Collodium. Jedem Arbeiter, der an die Behandlung des Glases mit Eiweiss gewöhnt ist, wird das Verfahren mit Collodium gelingen.

Um ein Bild zu erhalten, kann man zwei oder drei verschiedene Verfahren befolgen, welche ich angeben werde. Ich theile die Behandlung in vier verschiedene Operationen ein.

1. Die Bereitung des Collodium.
2. Die Anwendung des Collodium auf der Platte.
3. Die Entwickelung des Bildes.
4. Die Fixirung.

Bereitung des Collodium. Das Collodium wird bereitet, indem man Schiessbaumwolle in Aether löst. Es ist nöthig, dass Schiessbaumwolle und Aether vollkommen rein sind, d. h., dass sie nicht die geringste Menge Schwefelsäure oder Salpetersäure enthalten.

Das Collodium ist mehr oder weniger flüssig, je nach den angewandten Verhältnissen der Schiessbaumwolle und des Aethers. Es muss so flüssig sein, dass es, auf eine Glasplatte gegossen, fliesst und sich leicht auf der ganzen Oberfläche ausbreitet. Wenn es zu dick ist, setzt man reinen Aether hinzu. Wenn das Collodium zu dick ist, so ist es schwierig eine gleichförmige Oberfläche zu erhalten, wenn es im Gegentheil zu flüssig ist, so wird seine Empfindlichkeit sehr schwach.

Man giesst das Collodium in ein sechs Unzen fassendes Glas, welches 53 Gran Jodammonium und 2 Gran Fluorkalium mit 4 oder 5 Tropfen destillirtem Wasser enthält. Das Jodammonium darf nicht vollkommen im Wasser gelöst sein, die Wassermenge darf also nicht hinreichend sein, um alles zu lösen. Es genügt, dass das Salz fast gelöst ist; die Auflösung geschieht durch den Zusatz des Collodium.

Das Folgende erklärt, wie wichtig es ist, diese Details zu beachten.

Wenn der Mischung zu viel Wasser zugesetzt wurde, so wird die Collodiumschicht nicht gut auf der Platte halten, und im Bade des salpetersauren Silberoxydes abgelöst werden. Die Flasche muss ein oder zweimal umgeschüttelt werden, alsdann lässt man die Flüssigkeit durch Absetzen sich klären; ihre Farbe wird blassgelb sein: wenn aber der Aether oder das Collodium noch eine Spur einer Säure enthielte, so würde eine Zersetzung des Jodammonium stattfinden, Jod würde frei werden und der Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe ertheilen.

Diese Methode ist die kürzeste, sie bietet aber etwas mehr Schwierigkeiten dar, als die mit jodürtem Collodium, welche ich jetzt mittheilen will.

In ein Sechsunzenglas werden 12 Gran Jodkalium und 7 bis 8 Gran Jodsilber gebracht; man fügt einige Tropfen Wasser hinzu, aber nicht mehr als zur Lösung des Jodkalium nöthig ist. Alsdann füllt man das Glas mit Collodium, das den richtigen Grad der Flüssigkeit besitzt; schüttelt ein oder zweimal um und lässt das Gemisch zwei oder drei Tage stehen, bis es vollkommen durchsichtig wird. Es muss fast weiss sein, gewöhnlich ist es etwas gelblich.

Zweite Operation. Zubereitung der Platte. Die Glasplatte wird auf ein Stück Guttapercha befestigt: dieses haftet,

wenn es erwärmt ist, leicht an dem Glase. Mittelst Baumwolle, einigen Tropfen Ammoniak und Tripel wird das Glas gerieben, indem man wie bei der Daguerreotypplatte kleine Kreise beschreibt. Alsdann wird mit einem Baumwollenbäuschchen der auf dem Glase zurückgebliebene Tripel entfernt, und eine zweite Mischung von Tripel und Alkohol darauf gebracht und wie das erstemal gerieben. Es bleiben vielleicht noch einige Tripeltheilchen und Baumwollenfasern zurück. Um diese zu entfernen giesst man etwas reinen Alkohol auf, macht ein dichtes Bäuschchen, und reibt die Platte mit der grössten Sorgfalt; endlich reibt man mit einem neuen trocknen Bäuschchen. Man erkennt es, ob sie zur Anwendung tauglich ist, wenn sich beim Anhauchen die Feuchtigkeit gleichmässig auf der ganzen Oberfläche verdichtet. Während die Platte stets an ihrem Griffe von Guttapercha gehalten wird, giesst man langsam Collodium darüber und neigt sie von einer Seite zur andern, so dass sich die Flüssigkeit gut bis in die Ecken ausbreitet; die überschüssige Flüssigkeit wird an einer der Ecken in die Flasche zurückgegossen.

Die Platte wird alsdann mit sehr feinen Streifen bedeckt erscheinen, welche alle perpendiculär in der Richtung des Abflusses sind: neigt man sie in einer anderen Richtung so verschmelzen die Streifen und die Schicht wird dünn und gleichförmig. Ehe das Collodium eintrocknet, bringt man die Platte mit der präparirten Oberfläche nach unten gerichtet, in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd.

Dieses Bad muss auf eine Unze Wasser 40 Gran salpetersaures Silberoxyd enthalten. Die Oberfläche wird nicht sofort benetzt. Es gehört eine gewisse Zeit dazu, dass der Aether sich mit dem Wasser vermischt; man lässt demnach die Platte wenigstens eine halbe Minute im Bade, ohne dass sie den Boden des Gefässes berührt, indem sie mittelst eines Häkchens von Silber oder Platin festgehalten wird.

Sobald man bemerkt, dass die Platte sich mit einer gleichförmigen weisslichen Schicht bedeckt, und das Wasser gut auf der ganzen Oberfläche fliesst, entfernt man sie und bringt sie sogleich in den Rahmen der Camera obscura, sie darf nicht länger als zehn Minuten oder eine viertel Stunde aufgehoben werden; je eher sie gebraucht wird, desto besser ist es.

Erzeugung des Bildes. Die Platte wird auf eine Unter-

lage gebracht und die Oberfläche mit einer Lösung von 2 Th. Pyrogallussäure, 60 Th. Eisessig und 500 Th. Wasser rasch übergossen. Wenn sie nicht hinreichend der Camera obscura ausgesetzt war, kann man einige Tropfen salpetersaures Silberoxyd zufügen; aber gewöhnlich ist diess nicht nöthig.

Sobald das Bild gut entwickelt ist, was ungefähr zwei Minuten dauert, wird es mit einem Strahle Wasser abgewaschen, und dann fixirt, indem man über das Bild eine gesättigte Auflösung von unterschwefligsaurem Natron giesst. Die Schicht von Jodsilber verschwindet und das Bild tritt hervor, welches zuweilen positiv ist; alsdann wird es zur vollständigen Entfernung von dem Hyposulphit mit vielem Wasser abgewaschen; die Platte wird dann über der Lampe oder an der freien Luft getrocknet. Vor dem Austrocknen ist die Schicht sehr zart; nachher erhärtet sie und haftet dem Glase wie das Eiweiss an.

Durch dieses Verfahren würde es, wenn man wollte, leicht sein, gleich von Anfang an ein positives Bild von grosser Schönheit zu erhalten, welches viel kräftiger und reiner ist als das des Daguerreotypes und nicht wie die letzteren die unangenehme Spiegelung veranlasst, wodurch sie nur in einer gewissen Stellung gut betrachtet werden können.

Um dieses Resultat zu erhalten, muss die Einwirkung der Camera kürzer sein, als bei einem negativen Bilde; man muss aber das Bild, welches positiv werden soll, in einem Gemisch von Pyrogallussäure mit einem oder zwei Tropfen salpetersaurem Silberoxyd verweilen lassen.

Alsdann werden die Lichtpartieen aus weissen Lagen gebildet, die den nämlichen Character haben, wie die krystallinischen Lagen, die durch das Quecksilber in dem Daguerre'schen Verfahren gebildet werden.

Wenn das positive Bild gut entwickelt ist, so wird es durch dasselbe Mittel wie das negative fixirt.

Die Zeit, welche gewöhnlich nöthig ist, um ein gutes negatives Bild im Schatten mit einem gewöhnlichen, deutschen Objective zu erhalten, beträgt drei oder vier Secunden, demnach mehr als die Hälfte weniger als nöthig ist, um dasselbe Resultat mit dem Daguerreotype zu erhalten.

LXIX.

Einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde.

Von

Th. Scheerer.

Im 56. Bande dieses Journals, S. 310, findet man (aus der schwedischen *Oefversigt af Akad. Förhandl. 1851, p. 303)* mitgetheilt, dass neuerlich Bahr das Atomgewicht der Talkerde = 254,84 gefunden habe, indem er diese Zahl aus drei Versuchen folgerte, welche er mit einer aus meteorischem *Olivin* dargestellten Talkerde unternahm. Die Auflösung der Talkerde wurde mit *kohlensaurem Natron* zur Trockne eingedampft und die kohlensaure Magnesia ausgewaschen und geglüht. Die so erhaltene Talkerde wurde in Essigsäure gelöst, mit Oxalsäure versetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das ausgeschiedene Salz bis zur beträchtlichen Verminderung seines Volums gewaschen und darauf geglüht. Bahr überzeugte sich, dass in der so bereiteten Talkerde weder Phosphorsäure, Mangan noch Zink enthalten war, und glaubte annehmen zu dürfen, dass dieselbe auch frei von Alkali sei. Eine gewogene Menge dieser Magnesia löste derselbe in verdünnter Schwefelsäure, dampfte die Lösung zur Trockne ein und glühte den Rückstand gelinde, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Von den mancherlei Fehlerquellen, mit welchen diese Art der Atomgewichts-Bestimmung behaftet ist, will ich mir nur erlauben, folgende hervorzuheben.

Es wurde von B. ganz ausser Acht gelassen, dass *selbst die sehr stark und anhaltend geglühte* kohlensaure Magnesia stets noch eine variable kleine Menge Kohlensäure enthält. Bei 15 Versuchen hierüber fanden Marchand und ich den Kohlensäuregehalt solcher Magnesia, wie folgt.

0,112 p. C.
0,073 „
0,069 „
0,088 „
0,072 „

0,123 p. C.
0,074 „
0,065 „
0,081 „
0,080 „
0,084 „
0,172 „
0,050 „
0,125 „
0,072 „

Im Mittel war die geglühte Magnesia also noch durch 0,09 p. C. Kohlensäure verunreinigt. Wie aber leicht einzusehen, zieht diese Verunreinigung einen *doppelten* Fehler nach sich, indem sie bei der nachfolgenden Sättigung mit Schwefelsäure nicht allein bewirkt, dass die Gewichtsmenge der Magnesia um 0,09 p. C. *zu gross*, sondern auch dass die Gewichtsmenge der damit verbundenen Schwefelsäure um ein Entsprechendes *zu klein* ausfällt. Ueberdiess lässt die zur Bestimmung dieser kleinen Menge Kohlensäure von Marchand und mir angewendete Methode eher vermuthen, dass dieselbe etwas zu geringe, als zu hohe Werthe ergeben habe.

Ferner findet man in unserer Abhandlung über das Atomgewicht der Magnesia*) angegeben, dass ein Ueberschuss von Schwefelsäure, welcher von schwefelsaurer Talkerde durch Verdampfung getrennt wird, unvermeidlich eine kleine Menge dieses Salzes mit sich fortführt. Wir vergassen aber damals, die näheren Resultate unserer hierüber angestellten Versuche mitzutheilen. Diese Versuche haben ergeben, dass jene fortgeführte Menge des Magnesiasalzes bedeutend genug ist, um das auf sichererem Wege von uns zu ungefähr 250,5 bestimmte Atomgewicht der Talkerde scheinbar bis zu etwa 251,5 und 252, ja mitunter bis zu 252,5 zu erhöhen. Wird Schwefelsäure mit grösstmöglichster Vorsicht von schwefelsaurer Magnesia abdestillirt, so findet man das Destillat stets talkerdehaltig. Mein Freund und College Plattner, dem ich diess mittheilte, sagte mir, dass er diese Erfahrung längst auch bei anderen schwefelsauren Salzen gemacht habe.

*) Dies. Journ. Bd. 50, S. 393.

Berücksichtigt man nun ferner die auch in anderer Beziehung zweifelhafte Reinheit der von B. dargestellten und zur Atomgewichts-Bestimmung angewendeten Talkerde, so ergiebt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass die Atomgewichts-Zahl 254,84 eine *bedeutend* zu hohe sein dürfte. Die Unsicherheit, welche immer noch hinsichtlich des Atomgewichtes der Talkerde stattfindet, geht wohl kaum über die Grenzen 250—251 hinaus. Da *jede Verunreinigung* der Talkerde, wegen des sehr niedrigen Atomgewichtes dieser Substanz, ein zu *hohes* Atomgewicht nach sich ziehen muss, so ist eine derartige fehlerhafte Bestimmung viel wahrscheinlicher als die entgegengesetzte.

LXX.

Ueber einige neue Kobaltverbindungen.

Von

J. B. Rogojski*).

H. Claudet hat vor Kurzem im *Philosophical Magazine, October 1851* (S. d. Journ. 54. 270) eine Arbeit, über neue Ammoniakverbindungen des Kobalts veröffentlicht, in welcher er unter andern eine Verbindung ankündigt, welche vollständig beispiellos und ohne ihres Gleichen unter den bis daher bekannten Verbindungen erscheint.

$$2CoCl, NH_4Cl + 4NH_3.$$

Dieses Salz, welches der Verfasser für eine dem Kobaltoxydul entsprechende Chlorverbindung betrachtet, verhält sich in chemischer Beziehung mehrfach dieser Zusammensetzung widersprechend.

Auf Einladung des Prof. Gerhardt unternahm ich in seinem Laboratorium Versuche über diesen Gegenstand, in der Hoffnung, die Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers zu erklären, und neue Beweise, mittelst welcher man seine wahre Zusammensetzung bestimmen könnte, zu finden.

---

*) Eine kurze Notiz über diese Arbeit wurde bereits Bd. 55. 357 mitgetheilt. D. Red.

Ich entdeckte während meiner Untersuchungen eine neue, vollständig von der des Hrn. Claudet verschiedene Verbindung, und ich glaube die wahre Formel der letztern gefunden zu haben.

Ich erlaube mir zur Bestätigung dessen meine Untersuchungen hier auseinander zu setzen.

Ich hätte gern meine Arbeit weiter ausgedehnt, wenn nicht Hr. Frémy kurz nach meiner ersten Anzeige derselben, einige Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen des Kobalts veröffentlicht hätte; ich überlasse es daher diesem ausgezeichnetem Chemiker die vielfachen Lücken meiner Arbeit auszufüllen und diesen Gegenstand völlig zu erforschen.

Eine gesättigte Auflösung des Kobaltchlorürs erzeugt bei Zusatz von Ammoniak einen grünlich-blauen Niederschlag. Dieser in kaltem Wasser unauflösliche Niederschlag, wird olivengrün durch kochendes Wasser. Zugesetzte Säuren lösen diesen grünlich-blauen Niederschlag auf und bilden eine Flüssigkeit von rother den kobaltigen Salzen eigenthümlicher Farbe. Aetzkali entwickelt daraus Ammoniak in der Hitze, scheint hingegen unwirksam auf kaltem Wege. Dieser unkrystallisirbare Niederschlag ist eine kobaltige Ammoniakverbindung, denn sie entwickelt keinen Sauerstoff bei Behandlung durch irgend ein Reagens.

Aetzendes Ammoniak im Uebermass zugesetzt, löst den im Kobaltchlorür entstandenen Niederschlag wieder auf und erzeugt eine dunkel-olivengrüne Flüssigkeit, welche durch Sauerstoff-Aufnahme dunkelbraun wird. Den folgenden Tag findet man das kobaltige Salz gänzlich in Kobaltsalz verwandelt, denn die Lösung entwickelt durch Zusatz von Salzsäure reichlich Sauerstoff, jedoch kein Chlor. Die Flüssigkeit erhitzt sich im Maasse der Sättigung und geht aus dem braunen ins violettrothe über.

Ein Uebermaass von concentrirter Salzsäure bewirkt ein ziegelrothes Pulver und die Flüssigkeit wird dunkler roth, oder sogar blau, wenn man eine allzugrosse Menge concentrirter Säure zusetzte.

Im verdünnten Zustande der Flüssigkeiten findet kein Niederschlag statt, auf kaltem Wege, oder es setzt sich ein violettes Pulver zu Boden und die Auflösung behält eine weinrothe Farbe. Wenn man diese saure Flüssigkeit mittelst Wärme ab-

dampft, so erhält man das Salz von H. Claudet als reichlichen Niederschlag, darauf eine geringe Menge pomeranzen-gelben Salzes und zuletzt eine Verbindung von Kobaltchlorür mit salzsaurem Ammoniak.

Wenn das ziegelrothe Pulver, welches concentrirte Salzsäure in der braunen ammoniakalischen Kobaltauflösung hervorbringt, abgeschieden und mit Wasser oder verdünnten Säuren behandelt wird, so zersetzt es sich in einen braun-violetten Niederschlag und eine dunkelrothe Flüssigkeit. Diese letztere enthält ein gelbes Salz, gleichviel ob sie auf kaltem Wege oder durch Wärme behandelt, mit Alkohol oder concentrirter Salzsäure gefällt wird. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge des gelben Salzes mit andern Kobaltverbindungen, deren Zusammensetzung je nach der Behandlungsweise, verschieden ist. Durch Kochen und Abdampfen dieser gesäuerten Flüssigkeit fällt immer das Claudet'sche Salz nieder. Salzsäure oder Alkohol bewirken auf kaltem Wege einen Niederschlag vom gelben Salze nebst einer andern mir unbekannten Kobaltverbindung.

Will man das gelbe Salz aus der Flüssigkeit, welche durch die Auflösung des ziegelrothen Pulvers in saurem Wasser entstanden ist, erhalten, so kann man die andern dem gelben beigemischten Salze entweder durch Abdampfung mittelst Wärme entfernen, oder auf kaltem Wege das gelbe Salz mittelst Alkohol niederschlagen, ohne dass zugleich eine erhebliche Menge von andern Verbindungen zu Boden fällt.

Bedient man sich des Abdampfens um die fremden Salze abzuscheiden, so ist es vorläufig nöthig, die Flüssigkeit schwach anzusäuern; hat man diess vernachlässigt, so wird sie durch Wärme zersetzt; es entwickelt sich dann Ammoniak und ein schwarzes Kobaltoxyd fällt zu Boden. Die weinrothe von der Zersetzung des ziegelrothen Pulvers mittelst angesäuertem Wasser herstammende Flüssigkeit, welche eine Mischung vom gelben Salze mit andern Kobaltverbindungen ist, setzt während des Abdampfens das Claudet'sche Salz ab. Da das letztere in Salzsäure minder auflöslich als das gelbe Salz ist, so fällt es beim Erkalten in schönen karmosin-rothen Krystallen nieder. Die Flüssigkeit, anfangs roth, nimmt immer mehr eine gelbe Farbe an, in dem Maasse, als sich durch Abdampfen das Claudet'sche Salz daraus abscheidet.

Ich ziehe vor, das gelbe Salz mittelst wasserfreien Alkohols und gleichzeitigem Zusatz von concentrirter Salzsäure abzuscheiden. Durch Anwendung dieser zwei Reagentien, fällt nach einiger Zeit das gelbe Salz gänzlich zu Boden. Dieser Niederschlag ist bei weitem nicht das gelbe Salz im reinen Zustande; er enthält vielmehr noch andere rothe Kobaltsalze. In einer kleinen Menge Wasser aufgelöst, giebt er eine etwas reinere Auflösung des gelben Salzes und einen Niederschlag von einer blassrothen Verbindung. Man säuert schwach mit Salzsäure die so erhaltene gelbe Flüssigkeit an, und dampft ab; hierdurch setzt sich das Claudet'sche Salz ab und die Flüssigkeit, anfangs röthlich, wird nach dem Erkalten goldgelb. Nach einigen Tagen erhält man kleine mehr oder weniger modificirte rothgelbe Oktaëder, welche durch Umkrystallisiren das Salz vollständig rein liefern.

Da das gelbe Salz nur ein Zersetzungsproduct vom ziegelrothen Körper ist, so ist es rathsam, zur Erhaltung dessen eine grössere Menge von Chlorkobalt anzuwenden, von welchem letztern es nur einen schwachen Bruchtheil darstellt.

Salzsaures Dikobaltinamin.

Die Zusammensetzung des gelben Salzes, dessen Bereitungsweise ich so eben beschrieben habe, beruht auf folgenden von verschiedenen Bereitungen erhaltenen Producten:

I. 0,500 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,797 Chlorsilber.

II. 0,517 einer andern Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,114 Kobaltmetall durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas.

III. 0,435 krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,256 Wasser.

IV. 0,200 krystallisirt und bei 100° getrocknet gaben 51,5 C. C. Stickstoff unter 760 M. M. Druck und 8° Temperatur.

V. 0,480 krystallisirt und bei 100° getrocknet gaben, mittelst Erhitzen im Wasserstoffgase 0,105 metallisches Kobalt.

VI. 0,554 von einer dritten Bereitung, krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,122 metallisches Kobalt.

VII. 0,485 derselben Bereitung krystallisirt, über Schwe-

felsäure getrocknet und mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,775 Chlorsilber.

VIII. 0,439 derselben Bereitung krystallisirt und bei 100° getrocknet, gaben 0,255 Wasser.

IX. 0,371 einer vierten Bereitung, krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,230 Wasser.

Diesen Analysen entsprechen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Chlor	39,8	—	—	—	—	—	39,7	—	—
Kobalt	—	22,0	—	—	21,9	22,0	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	31,25	—	—	—	—	—
Wasserstoff	—	—	6,5	—	—	—	—	6,5	6,8

Die vorstehenden Analysen beweisen, dass die Zusammensetzung des gelben Salzes einem Mischungsgewicht Co_2Cl_3 (dem Eisenchlorid analog) mit 6 Mischungsgewichten Ammoniak entspricht:

$$Co_2Cl_36NH_3.$$

Der Analogie nach, welche zwischen diesem Salze und den vom Prof. Gerhardt entdeckten und beschriebenen Diplatinamin-Salzen, deren Zusammensetzung dem meinigen sehr ähnlich ist besteht, kann man meine Resultate durch eine die entsprechende Aehnlichkeit besser hervorhebende Formel, ausdrücken:

$$ClH, N_2H_5co$$

Diese Formel, in der co gleich ist $Co^2/_3$ (d. h. cobalticum oder das Aequivalent des Kobalts in den Sesqui-Kobaltsalzen) drückt die Zusammensetzung von einer salzsauren Basis aus, die ich Kobaltinamin nenne und welche ein Doppelatom Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch sein Aequivalent co vertreten ist, darstellt.

Die theoretischen Zahlen, welche man aus der vorhergehenden Formel ableitet, erfordern:

Cl	35,5	=	39,8
co	19,7	=	22,1
N_2	28,0	=	31,4
H_6	6,0	=	6,7
	89,2		100,0

Diese Zusammensetzung wird durch Analysen bestätigt, welche ich mit dem schwefelsauren, salpetersauren und chloroplatinsauren Salze, die man durch doppelte Zersetzung erhält,

ausgeführt habe. Es folgen hier einige Charaktere des salzsauren Dikobaltinamins.

Es ist ziemlich löslich in kaltem und sehr löslich in warmem Wasser. Durch Kochen wird die Auflösung etwas dunkler, aber keineswegs zersetzt. Die Säuren, wie Salz- Schwefel- und Salpetersäure schlagen das Salz aus der kalten Auflösung im Wasser nieder. Diese Säuren in concentrirtem Zustande verändern das Salz in der Wärme nicht; erhitzt man das Gemenge, so werden sie schwach gelb und alles aufgelöste Salz fällt beim Erkalten nieder.

Aetzkali wirkt nicht auf kaltem Wege auf die Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins; durch schwaches Erwärmen der Mischung, entsteht ein bläulich-brauner Niederschlag, ohne dass sich Ammoniak entwickelt. Setzt man dem so entstandenen Niederschlage Salzsäure zu, so löst sich derselbe mit gelber Farbe auf, und es scheint keine weitere Zersetzung statt zu finden, ohne dass sich Chlor entwickelt. Erhitzt man stärker die Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mit Aetzkali, so ist der Niederschlag schwarzbraun und entwickelt Chlor durch Zusatz von Salzsäure.

Das salzsaure Dikobaltinamin verändert sich im trockenen Zustande nicht bei 100°, selbst nicht beim Erwärmen bis 130°, aber im feuchten Zustande werden die Krystalle blau und nehmen nach dem Erkalten ihre gelbe Farbe an.

Ammoniak löst nicht auf kaltem Wege das salzsaure Dikobaltinamin und verändert es nicht in der Siedewärme. Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirkt in der Auflösung dieses Salzes einen schwarzen Niederschlag, welcher etwas auflöslich im Uebermaasse des Fällungsmittels zu sein scheint. Phosphorsaures Natron und Salmiak bewirken keine Veränderung, weder auf kaltem noch auf warmen Wege. Wasserfreier Alkohol löst vom Salze gar nichts in der Kälte auf, fällt es aus seiner wässerigen Auflösung und löst im kochenden Zustande nur unbedeutend davon auf.

Chlorplatinsaures Dikobaltinamin.

Man erhält es durch Vermischen des krystallisirten salzsauren Dikobaltinamins mit einer Auflösung des zweifach Chlorplatins. Es entsteht ein gelber im Uebermaasse von kochender

Chlorplatin-Auflösung löslicher Niederschlag und die Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten ein krystallinisches Pulver in Form von kleinen Nadeln ab. Unter dem Mikroskop erscheint das Pulver gleichartig und vollkommen verschieden vom Platinsalmiak-Niederschlage.

Folgende Analysen bestimmen die Zusammensetzung des chlorplatinsauren Dikobaltinamins:

I. 0,365 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,160 als Summe von Platin und Kobalt durch Calciniren in einem Strome von Wasserstoffgas. Der metallische Rückstand in Schwefelsäure aufgelöst gab 0,132 metallisches Platin durch directe Wägung und 0,028 Kobalt durch Differenz.

II. 0,308 von derselben Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,093 Wasser.

III. 0,424 von der ersten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben durch Glühen mit kohlensaurem Natron 0,668 Chlorsilber.

IV. 0,348 von einer zweiten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,105 Wasser.

V. 0,449 von der zweiten Bereitung krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,196 als Summe von Platin und Kobalt. Dieser Rückstand aufgelöst in Schwefelsäure gab 0,163 Platin und 0,033 Kobalt.

Diesen Analysen entsprechen folgende Zahlen:

	I.	II.	III,	IV.	V.
Chlor	—	—	39,3	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—
Wasserstoff	—	3,4	—	3,3	—
Platin	36,1	—	—	—	36,3
Kobalt	7,6	—	—	—	7,3

Diese Zahlen gaben folgende Formel:

$$PtCl_3N_2H_5co + {}^1/_2\,aq.$$

Diese Formel erfordert:

Cl_3	106,5	39,6
N_2	28,0	10,0
H_6	7,0	2,9
Pt	99,0	35,6
co	19,7	7,0
O	8,0	5,8
	268,2	100,0

Nach der allgemein angenommenen Bezeichnungsweise wäre die Formel dieses Salzes:

$$3\,PtCl_2,\ Co_2Cl_3,\ 6\,NH_3 + {}^3/_2\,aq.$$

wodurch aber die analoge Zusammensetzung dieses Salzes mit den andern chlorplatinsauren Salzen nicht ausgedrückt wird.

Das chlorplatinsaure Dikobaltinamin unterscheidet sich durch folgende Kennzeichen von dem ihm analogen Platinsalmiak: es ist ziemlich in heissem Wasser löslich, welches Platinchlorid enthält, Platinsalmiak ist hingegen äusserst wenig im heissen und noch weniger im chlorplatinhaltigen Wasser löslich. Die Krystalle des chlorplatinsauren Dikobaltinamins bestehen aus kleinen pomeranzengelben Nadeln; der Platinsalmiak krystallisirt hingegen in kleinen strohgelben Oktaedern. Am besten unterscheidet man die zwei Salze mittelst ihrer Zersetzungsproducte durch Wärme. Beim Glühen entwickelt Platinsalmiak salzsaures Ammoniak und lässt metallisches, in Säuren unlösliches Platin zurück. Das chlorplatinsaure Dikobaltinamin giebt hingegen, nebst den erwähnten Producten noch Kobaltoxyd, welches in Säuren mit rother, den gewöhnlichen kobaltigen Salzen eigner Farbe auflöslich ist.

Chlorschwefelsaures Dikobaltinamin.

Ich erhielt dieses Salz in schönen geraden Prismen mit rechtwinkliger Basis von röthlich-gelber Farbe, indem ich auf kaltem Wege die wässerige Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mit festem schwefelsauren Silber fällte und das filtrirte Product über Schwefelsäure hinstellte.

Um Schwefel und Chlor dieses Salzes zu bestimmen, erhitzte ich es mit trocknem kohlensauren Natron und erhielt folgende Resultate:

I. 0,360 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,275 schwefelsauren Baryt.

II. 0,341 derselben Krystalle über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,160 Chlorsilber.

Diese Resultate in Procenten ausgedrückt geben:

	I.	II.
Chlor	11,8	„
Schwefel	„	10,6

Diese Zahlen entsprechen gleichen Mischungsgewichten von schwefelsaurem und chlorwasserstoffsauren Salze; der theoretischen Berechnung zufolge müsste man für ein aus gleichen Mischungsgewichten neutralem schwefelsauren und salzsauren Dikobaltinamin bestehendes Salz erhalten:

Chlor	12,2
Schwefel	10,7

Das eben erwähnte Salz ist hiermit analog dem schwefelsauren Platinammoniumsalze von H. Gros, welches Prof. Gerhardt als ein Doppelsalz von zweifach salzsaurem mit zweifach schwefelsaurem Diplatinamin ansieht:*)

$\left.\begin{matrix} ClH, N_2H_5co \\ SO_4H_2, 2N_2H_5co \end{matrix}\right\}$ schwefelsaures Dikobaltinamin,

$\left.\begin{matrix} 2ClH, N_2H_4pt_2 \\ SO_4H_2, N_2H_4pt_2 \end{matrix}\right\}$ zweifach chlorschwefelsaures Diplatinamin.

Salpetersaures Dikobaltinamin.

Dieses Salz entsteht leicht durch Fällung in der Wärme einer schwachsauren Auflösung des salzsauren Dikobaltinamins mittelst salpetersaurem Silber. Es krystallisirt in kleinen pomeranzengelben, im Wasser leicht, in Säuren fast ganz unauflöslichen Nadeln.

Die Bestimmungen des Stickstoffs- und Wasserstoffs gaben folgende Zahlen:

I. 0,166 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 51 C. C. Stickstoff bei 765 Mm. Druck und 11° Temperatur.

II. 0,366 krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,175 Wasser.

Was in Procenten ausmacht:

	I.	II.
Stickstoff	36,5	„
Wasserstoff	„	5,3

Diese Zahlen entsprechen der Formel des salpetersauren Dikobaltinamins

NO_3H, N_2H_5co

welche erfordert:

*) Dies. Journ. LIII, 345.

N_4	42,0	35,2
H_6	6,0	5,2
CO	19,7	
O_3	48,0	
	115,7	

Alle meine Bemühungen, den Kobaltgehalt dieses Salzes zu bestimmen, waren fruchtlos. Nachdem ich den Stoff in eine in der Mitte kugelförmig aufgeblasene Röhre brachte, befeuchtete ich denselben mit einigen Tropfen Schwefelsäure, darauf leitete ich lange einen Strom von trocknem Wasserstoff darüber, indem ich fortwährend stark die Röhre mit einer Lampe erhitzte. Es entwickelte sich Salpetersäure, später schwefelsaures Ammoniak und es blieb in der Röhre eine Mischung von Oxyd mit Schwefelkobalt. Ich versuchte dieselbe mittelst eines Stromes von trockner Salzsäure unter gleichzeitigem Erhitzen zu zersetzen. Der Erfolg war nicht glücklicher, obwohl etwas besser, als ich, um den Schwefel zu entfernen, Chlor anwandte und darauf den Rückstand mit Wasserstoff behandelte; ich erhielt so einen Rückstand, dessen Gewicht sich mehr dem Kobaltgehalte, welchen man nach der Theorie voraussetzen muss, näherte; es blieb jedoch immer bei diesen Versuchen etwas Schwefel in dem Kobalt zurück. Wie dem auch sein mag, so beweisen offenbar die Bestimmungen des Stickstoffs und Wasserstoffs, dass mein Salz neutrales salpetersaures Dikobaltinamin ist.

Die Eigenschaften des salpetersauren Dikobaltinamins entsprechen vollständig denen der andern Salze dieser Basis. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, zuweilen in Tafeln von goldgelber Farbe, viel auflöslicher in heissem als in kaltem Wasser, in welchem es übrigens ziemlich löslich ist. Concentrirte Säuren zersetzen es weder im krystallisirten noch im aufgelösten Zustande; es zersetzt sich auch nicht durch Erhitzen, so lange die Temperatur nicht den Zersetzungspunkt der salpetersauren Salze überschreitet. Aetzkali und Ammoniak fällen es nicht auf kaltem Wege, aber bei gleichzeitigem Erwärmen fällt Aetzkali eine blaubraune Verbindung, welche sich kalt in Säuren mit gelber Farbe auflöst. Stärker erhitzt verpufft das Salz unter Entbindung von rothen Dämpfen und lässt Kobaltoxyd zurück.

Ich erhielt zwei schwefelsaure Dikobaltinamin-Salze, von denen eins ein neutrales und das andere ein saures Salz zu sein scheint, wenn man die durch die Analyse erhaltene schwe-

felsaure Barytmenge berücksichtigt. Die Krystalle dieser zwei Salze waren etwas in ihrer Form verschieden, noch mehr aber in ihrer Farbe. Ich unterliess meine Untersuchungen über diese schwefelsauren Salze, da, wie es scheint, Hr. Fremy sie gleichfalls erhalten hat.

Das Claudet'sche Salz.

Ich bestimmte zweimal den Kobaltgehalt des Claudet'schen Salzes und erhielt genau dieselben Zahlen, wie dieser Chemiker. Ich glaube jedoch nicht, dass seine Formel, was den Wasserstoff anbelangt, richtig ist. Denn sie entspricht einer Kobaltoxydul-Verbindung, da doch das chemische Verhalten dieses Salzes offenbar das einer Kobaltoxydverbindung ist.

Folgende Thatsachen sind ein Beweis hiervon:

I. Aus der Auflösung dieses Salzes fällt Aetzkali ein braunes Oxyd, welches mit Salzsäure zusammengebracht Chlor entwickelt. In dieser Hinsicht also verhält sich das Claudet'sche Salz wie die Chlorverbindung, deren Analyse ich in dieser Arbeit mitgetheilt habe.

II. Ich glühte einige Grammen dieses Claudet'schen Salzes und sammelte das sich entwickelnde Gas über Quecksilber auf. Ich liess die ersten Portionen verloren gehen und absorbirte nur die letzten mittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie wurden fast vollständig aufgesogen und liessen nur einen sehr kleinen Rückstand, welcher unmittelbar einen flammenden Span auslöschte. Der unabsorbirbare Gasrückstand war sehr klein im Verhältniss zu der mittelst Schwefelsäure aufgesogenen Menge. Als fester Rückstand blieb nur vollkommen reines Kobaltchlorür übrig.

Wahrscheinlich ist es diese unmerkliche Menge, welche der Aufmerksamkeit des Hrn. Claudet entgangen ist. Nimmt man ein Atom Wasserstoff von der Claudet'schen Formel

$$Co_2Cl_3N_5H_{16}$$

weg, so erhält man

$$Co_2Cl_3N_5H_{15}.$$

Letztere Formel erklärt vollständig die durch die Wärme bewirkte Zersetzung. In der That, die so corrigirte Formel entspricht einer Zusammensetzung von Kobaltchlorid, verbunden mit einem Mischungsgewicht Ammoniak weniger als in meinem neuen Salze:

$$Co_2Cl_35(NH_3)$$

Somit hat man durch Zersetzung von drei Mischungsgewichten dieses Salzes durch Wärme:

6	Mischungsgewichte Kobaltchlorür	Co_6Cl_6
3	„ salzs. Ammoniak	$Cl_3H_{12}N_3$
22	Volumina Ammoniakgas	$H_{33}N_{11}$
1	„ Stickstoffgas	N
		$Co_6Cl_9H_{45}N_{15}$

Bedenkt man, dass sich bei dieser Zersetzung nur ein Volum Stickstoff auf 22 Volumina Ammoniak entwickeln kann, so begreift man, wie eine so kleine Menge vernachlässigt und hiemit die Zusammensetzung des Gases irrig bestimmt werden konnte.

Uebrigens scheint die Zusammensetzung des Claudet'schen Salzes ihr Analogon unter den Palladiumsalzen zu haben, wie mir Prof. Gerhardt gütigst mitgetheilt hat.

Das Claudet'sche Salz kann wie ein Doppelsalz von zwei Mischungsgewichten salzsauren Dikobaltinamins mit einem Misch.-Gew. salzsaurem Kobaltinamin, d. h. mit einem Salze, dessen Basis noch zu finden ist, angesehen werden:

$$2(ClH, N_2H_5co) + (ClH, NH_2co).$$

Die verwickelten Formeln, durch welche Hr. Claudet sein Chlorplatin- und sein Chlorquecksilber-Salz bezeichnet, sind wahrscheinlich auch nicht richtig; es ist möglich, dass das doppelte Chlorwasserstoffsalz von obiger Formel sich zersetzt bei dem Uebergange in Chlorplatin- oder in Chlorquecksilber-Salz. Die Formel des Chlorquecksilber-Dikobaltinamins:

$$2\,Clhg + ClH, N_2H_5co$$

giebt genau die von Hrn. Claudet erhaltenen Zahlen:*)

	Berechnung.	Analyse von Hrn. Claudet.
Chlor	29,8	29,84
Kobalt	5,5	5,65

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass die Zusammensetzung der Abkömmlinge des Claudet'schen Salzes durch neue Analysen berichtigt zu werden bedarf.

Die dem Ammoniak analogen Stickstoffverbindungen vermehren sich seit einiger Zeit so besonders, dass ich diese Arbeit

*) Herr Claudet nimmt sehr verwickelte Verhältnisse an: Co_2Cl_2, ClH_4, 6hgCl, $5NH_3$.

nicht beschliessen kann, ohne einige Worte über die Zusammensetzung dieser Verbindungen nach den beiden über dieselben ausgesprochenen Theorien zu versuchen. Diese zwei Theorien können nicht als einander entgegengesetzt betrachtet werden, denn eine jede derselben erklärt gleich gut eine gewisse Anzahl von Thatsachen.

Die eine, bekannt unter dem Namen der Ammoniaktheorie, nimmt an, dass alle Ammoniaksalze aus Ammoniak und einer wasserhaltigen oder einer Wasserstoffsäure zusammengesetzt seien:

$Cl_2H_2 + N_2H_6$ salzsaures Ammoniak,

$SO_3H_2O + N_2H_6$ neutrales schwefels. Ammoniak.

Diese Formeln drücken die Bildungsweise der Ammoniaksalze mittelst Ammoniak und wasserhaltiger oder Wasserstoffsäuren aus.

Die Verbindungen von Ammoniak mit organischen Gruppen, die ein Radical enthalten, so wie von Ammoniak mit Metallsalzen, werden nach dieser Theorie als direct zusammengesetzt angenommen. Mein ammoniakalisches Chlorkobalt wäre hiermit schlechterdings:

$$Co_2Cl_3 + 6NH_3.$$

Die andere Theorie ist die des Ammoniums, von Ampére vorgeschlagen und späterhin durch die Herren Gerhardt und Laurent auf Metallsalze ausgedehnt. Ampére schlug vor, die Verbindung, welche durch Zersetzung des Salmiaks mittelst der galvanischen Säule entsteht, und welche sich in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber zersetzt, als ein Amalgam von Quecksilber zu betrachten, mit einer zusammengesetzten Verbindung NH_4, welche er Ammonium nannte. Diese Theorie erklärt leicht die Reactionen der Ammoniaksalze durch doppelte Wahlverwandtschaft, so wie die Analogie der Krystallform, welche zwischen diesen Salzen und denen des Kali besteht. Sie ist auch desshalb von vielen Chemikern ausschliesslich angenommen worden.

Man wirft der Ammoniumtheorie vor, dass die Gruppe NH_4 nicht im freien Zustande bekannt sei und dass diese Annahme die eines Morphiniums, eines Strychniniums etc. zur Erklärung des Verhaltens der organischen Alkalien nach sich ziehe. Man wirft ihr auch vor, als gegen alle Erfahrung streitend, dass nach ihr das Chlor, welches eine so grosse Verwandtschaft für den

Wasserstoff hat, diesen dem Ammoniak überlässt, während man doch durchaus nicht die Vereinigung des Ammoniaks mit Wasserstoff bewirken kann.

Darauf lässt sich antworten, wie Herr Prof. Gerhardt meint, dass die Annahme der Gruppe Ammonium NH_4 als selbstständig in allen Ammoniakverbindungen vorhanden, keineswegs nöthig ist, dass die Ammoniumtheorie nur eine Reihe von Reactionen darstellt, in welchen NH_4 die einfachen Metalle vertritt, dass sie hiermit durchaus nicht die absolute Constitution der Ammoniaksalze ausdrückt. Die Ammoniumtheorie giebt daher ein genaues Bild des Doppel-Austausches, welchen diese Salze so wie die der organischen Alkalien zeigen und mit den Metallsalzen gemein haben. Uebrigens wenn man eine andere Reihe von Umwandlungen, als die der doppelten Wahlverwandtschaft, betrachtet, ist es eben so und sogar vortheilhafter, sich der Ammoniaktheorie statt der Ammoniumtheorie zu bedienen.

Nach der Ammoniaktheorie kann man die oben von mir beschriebene Chlorverbindung betrachten als Zusammensetzung aus Salzsäure und einer Basis, ähnlich dem Ammoniak, wovon zwei Atome zu einem einzigen vereinigt sind und in welcher das Aequivalent *cobalticum* ein Atom Wasserstoff vertritt:

$$ClH + N_2H_5co.$$

In der Ammoniumtheorie ist dasselbe Salz eine Chlorverbindung von Ammonium, in welcher zwei Atome Wasserstoff vertreten sind durch Cobalticum und Ammonium:

$$ClN\begin{cases} NH_4 \\ co \\ H \\ H \end{cases}$$

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Gerhardt meinen besten Dank für seinen gütigen Rath, mit dem er mir während meiner ganzen Arbeit wohlwollend beistand, öffentlich abzustatten.

LXXI.

Notizen.

1) Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.

J. Craw hat (Chem. Gaz. No. 231, 1852, 216) die Versuche Sonnenschein's*) hinsichtlich der Bestimmung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak wiederholt und dieselben günstigen Resultate erhalten. Er hat auch das Verhalten des gelben Niederschlages gegen Reagentien geprüft und Folgendes gefunden. Derselbe ist in

Chlorammonium	leicht löslich,
oxalsaurem Ammoniak	leicht löslich,
schwefelsaurem Ammoniak	wenig löslich,
salpetersaurem Kali	wenig löslich,
Chlorkalium	wenig löslich,
schwefelsaurer Magnesia	wenig löslich,
salpetersaurem Ammoniak	sehr wenig löslich,
schwefelsaurem Kali	löslich,
schwefelsaurem Natron	löslich,
Chlornatrium	löslich,
Chlormagnesium	löslich,
Schwefelsäure, starker und verdünnter	löslich,
Chlorwasserstoffsäure, starker u. verdünnter	löslich,
Salpetersäure, starker und verdünnter	löslich,
heissem Wasser	löslich.

In allen diesen Fällen wurde die Mischung zum Sieden erhitzt. Die Lösungen der ätzenden Alkalien und der kohlensauren und phosphorsauren Alkalien lösen den gelben Niederschlag auch in der Kälte, eben so Chlorammonium und oxalsaures Ammoniak. Kaltes Wasser löst ihn sehr wenig. Er scheint unter dem Einfluss von Luft und Feuchtigkeit etwas zersetzt zu werden, denn er wird beim Trocknen nach dem Auswaschen blau. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ändert sich bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammoniak, so dass er in

*) D. J. LIII, 339.

Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammoniak verhindert wird.

Auch einige quantitative Versuche hat der Verfasser zur Trennung der Phosphorsäure von Basen angestellt. Um sich von dem erforderlichen Ueberschusse des molybdänsauren Ammoniaks bei der Fällung zu überzeugen, versetzt er einen Tropfen der Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des gelben Niederschlages mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch braunes Schwefelmolybdän niedergeschlagen werden muss. Es ist nöthig, die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung einige Zeit an einen warmen Ort zu stellen, um zu sehen, ob sich noch ein Niederschlag bildet.

Versuche.

I. 0,1199 Grm. dreibasisch phosphorsaures Natron wurde in Salpetersäure gelöst; mit Kalklösung versetzt wurde die Phosphorsäure nach der Weise von Sonnenschein bestimmt:

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,0238	0,0243

II. 0,069 Grm. phosphorsaures Natron wurde mit einer Lösung von Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia und Kalk vermischt und die Phosphorsäure wie zuvor bestimmt:

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,0137	0,0146

III. 0,0463 Grm. phosphorsaures Natron mit der Lösung derselben vorgenannten Substanzen vermischt und die Phosphorsäure auf die nämliche Weise bestimmt, gaben:

	Berechnet.	Gefunden.
Phosphorsäure	0,0092	0,0095

---

2) Ueber die Auffindung eines zweiten bei Gütersloh gefundenen Meteorsteins

berichtet G. Rose Folgendes:

Herr Dove hat im vorigen Jahre der Akademie über den bei Gütersloh am 17. April herabgefallenen Meteorstein nach Mittheilungen des Dr. Stohlmann berichtet, und ich hatte später das Vergnügen, das grösste Stück des einzigen damals

gefundenen Steines, das Herr Dr. Stohlmann für die Königl. Sammlung erworben hatte, der Akademie vorzulegen. Jetzt hat man in Gütersloh noch einen zweiten Stein gefunden, über den mir nun Herr Dr. Stohlmann in einem Schreiben vom 5. April 1852 Folgendes berichtet:

„Ich habe so eben ein zweites kleineres Exemplar eines Aërolithen angekauft, welches jetzt erst gefunden ist, und mit Hinzurechnung der bereits abgeschlagenen Ecken $^3/_4$ Pfund wiegen möchte. Es war von ähnlicher Form, wie das im vorigen Jahre übersendete, weicht aber in dem Aussehen dadurch ab, dass es durch Oxydation des Eisens braune Fleckchen bekommen hat. Der Stein ist von mir in 3 Stücke zerschlagen worden, um noch an Andere davon abgeben zu können, und ich schicke Ihnen anliegend ein $6^1/_2$ Loth schweres Stück als Geschenk für die dortige Sammlung."

Die Auffindung dieses zweiten Steines macht es wahrscheinlich, dass am 17. April 1851 in Gütersloh wohl noch mehrere Steine gefallen sein, und vielleicht auch später gefunden werden möchten. Indessen ist, wie auch Dr. Stohlmann erwähnt, mit dem jetzt gefundenen Steine offenbar schon eine grosse Veränderung vorgegangen, das Eisen ist zum Theil oxydirt, und hat die Umgebung braun gefärbt, was bei dem gleich nach dem Falle gefundenen nicht der Fall ist. Ein noch längeres Liegen in der feuchten Erde kann eine noch grössere Zersetzung und gewiss endlich ein gänzliches Zerfallen der ganzen Masse hervorbringen.

Diese leichte Zersetzbarkeit, die den metallisches Eisen haltigen Meteorsteinen zwar vorzugsweise zukommt, aber auch bei den andern weniger häufig vorkommenden stattfindet, die kein metallisches Eisen enthalten, wie die Meteorsteine von Stannern und Juvenas, ist wohl der Grund, wesshalb man Meteorsteine nie zufällig bei Bearbeitung des Bodens gefunden hat. Weit besser halten sich die Meteoreisenmassen, die sich wohl an ihrer Oberfläche oxydiren, aber durch die entstandene Kruste von Oxyd vor weiterer Zersetzung geschützt werden, und daher auch zuweilen an der Oberfläche der Erde gefunden werden, wiewohl sie in Vergleich mit den Meteorsteinen so unverhältnissmässig selten herabfallen, dass man ja erst von dreien eine geschichtliche Kenntniss ihres Herabfallens hat, von dem von *Agram* in

Croatien im Jahre 1751, von *Charlotte* in Tenessee im Jahre 1835 und von *Braunau* in Böhmen im Jahre 1847. Dessenungeachtet kennt man aber schon eine grosse Menge von Meteoreisenmassen.

Die Königliche Sammlung in Berlin enthält jetzt Meteorite von 97 verschiedenen Localitäten, und darunter befinden sich 33 Meteoreisenmassen und 64 Meteorsteine; die Zahl der bekannten Eisenmassen beträgt nach der Aufzählung des Dr. Clarke 60. (Ber. d. Berl. Akademie.)

---

3) Ueber den Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die Salze der alkalischen Erden

giebt H. Rose in d. Ber. d. Berl. Akademie folgende Mittheilung:

Die Chemiker stimmen darin überein, dass durch die zweifach-kohlensauren Alkalien nicht zweifach-kohlensaure alkalische Erden im festen Zustande, sondern nur in Auflösungen erhalten werden können. Aber Boussingault giebt an, dass durch Fällung von Auflösungen von Chlorbaryum mit einer Auflösung von Urao eine anderthalbfach-kohlensaure Baryterde erhalten werden könne. Durch Kali-Bicarbonat konnte dasselbe aber nicht erhalten werden, wie auch die Versuche abgeändert wurden; es erzeugte sich immer nur einfach-kohlensaure Baryterde.

Eben so konnte unter ähnlichen Umständen aus Chlorcalciumauflösungen nur einfach-kohlensaure Kalkerde erhalten werden, aber nach langem Stehen von einer ganz krystallinischen Structur, welche die des natürlichen Kalkspaths ist.

E. Kunisch lith. Anst. Leipz.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1852.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

SIEBEN UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRÜCKNER, EINBRODT, FRESENIUS, HERMANN, KAEPPEL, LANDOLT, LÖWIG, MICHAELIS, MÜLLER, OSANN, REMY, RÜCKER, v. SECKENDORFF, SPIRGATIS, ULEX, VENTZKE, WAGNER.

LEIPZIG 1852.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des sieben und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber einige eigenthümliche, wachshaltige Braunkohlen. Von Ludwig Brückner 1

II. Ueber einige Bestandtheile des *Protococcus vulgaris*. Von A. Lamy 21

III. Ueber die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoesäure. Von L. Chiozza 28

IV. Ueber die Zusammensetzung des Wallraths 30

V. Ueber die flüssige socotrinische Aloe. Von Jonathan Pereira 36

VI. Ueber die antimonsauren Salze 39

VII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzteren. Von Rammelsberg 40

VIII. Ueber neue arsenigsaure Salze. Von Girard . . . 46

IX. Ueber den Schwefel, seine scheinbare Auflösung und über den zähen Schwefel 49

X. Notizen.

1. Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen 58

2. Ueber eine besondere Art von Pseudomorphosen (Paramorphosen) 60

Seite

3. Ueber die qualitative Bestimmung des Zinns, Antimons und Arseniks 63

4. Hüttenerzeugnisse als Stützpunkte geologischer Hypothesen 64

Literatur . . . . . —

Zweites Heft.

XI. Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone. Von Prof. Dr. R. Fresenius . . . 65

XII. Untersuchungen über das Kobalt. Von E. Fremy . . 81

XIII. Ueber die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre. Von E. Fremy 106

XIV. Ueber mehrere neue schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds und Kupferoxyduls. Von Péan de Saint-Gilles 109

XV. Untersuchungen über die Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten. Von F. Verdeil und E. Risler 112

XVI. Ueber die Zusammensetzung und die Krystallform der Carbonate des Ammoniaks. Von Sainte-Claire Deville 117

XVII. Ueber die Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlensaurem Kali so wie von Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Von H. Wurtz 119

XVIII. Notizen.

1. Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak. Von Germain Barruel 122

2. Ueber ein Hydrosilicat des Natrons, als Bindemittel einer Breccie, im Sande von Sablonville aufgefunden. Von L. Krafft und B. Delahaye 123

3. Ueber den Vanadgehalt verschiedener württembergischer Bohnerze. Von Dr. A. Müller in Chemnitz . 124

4. Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen 126

5. Untersuchungen über die Gallussäuregährung. Von Robiquet 127

6. Gefärbte Seiden-Cocons 128

Literatur . . . . . —

Drittes Heft.

		Seite
XIX.	Untersuchungen über das Stibmethylium und seine Verbindungen. Von Hs. Landolt	129
XX.	Ueber das Stannäthyl. Von A. Cahours und A. Riche	149
XXI.	Ueber die Gutta-Percha. Von Payen	152
XXII.	Beiträge zur Kenntniss der Hefe. Von Dr. Alexander Müller in Chemnitz	162
XXIII.	Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide. Von Aug. Laurent	169
XXIV.	Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen. Von N. Zinin	173
XXV.	Ueber die sauerstoffhaltigen Radicale. Von L. Chiozza	178
XXVI.	Zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak. Von P. Einbrodt	180
XXVII.	Dass Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, bestätigt von Michaëlis	182
XXVIII.	Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink. Von H. Spirgatis	184
XXIX.	Notizen.	
	1. Künstliche Fruchtessenzen	188
	2. Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls. Von Redwood	190
	3. Trimethylamin in der Heringslake	191
	4. Ueber ein Mittel, den von geschmolzenem Silber aus der Luft absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten	192
	Literatur	—

Viertes Heft.

XXX.	Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pyroxene. Von R. Hermann	193
XXXI.	Ueber die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen. Von Ebelmen und Salvétat	212

Seite

XXXII. Ueber die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls. Von T. H. Henry 236

XXXIII. Einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts. Von J. W. Slater 239

XXXIV. Ueber die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden. Von Cousté . . 242

XXXV. Ueber die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source. Von Ch. Blondeau 244

XXXVI. Ueber die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, Equisetaceen und anderer Pflanzen, und einige Bemerkungen über die Quellen dieses Stoffs in den Vegetabilien. Von H. Wilson 246

XXXVII. Notizen.

1. Ueber das Phosphoroxyd 248
2. Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz Ceylon's (*Menispermum fenestratum*) . . —
3. Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten. Von Adolphe Martin . . . 249
4. Ueber eine neue Methode zur Verzinnung des Eisens. 250
5. Darstellung des kohlensauren Amyloxyds . . . 251
6. Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure . 252
7. Krystallisation des Jodkalium . . . . . —
8. Reaction auf Kupfer 253
9. Färbung des grünen Thees . . . . . —
10. Einwirkung des Ammoniak auf Amylbioxydsulfocarbonat . . . . . —
11. Auffindung von Fluor 254
12. Anwendung des Wasserdampfes bei gewissen metallurgischen Operationen. Von Cumenge . . —
13. Strontian im Brunnenwasser zu Bristol . . . 255
14. Die Aufschliessung der Chromerze 256

Literatur . . . . . —

Fünftes Heft.

Seite

XXXVIII. Ueber den Ozon-Sauerstoff. Von G. Osann . . 265

XXXIX. Ueber das Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Verbreitung. Von Stevenson Macadam . . . 264

XL. Ueber die Einwirkung von Baryt und Strontian auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr. Von E. J. Chapman 269

XLI. Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia. Von H. Rose 271

XVII. Untersuchungen über die Spodumene und Petalite. Von R. Hermann 276

XLIII. Ueber die fetten Säuren von *Cocculus indicus*. Von W. Crowder 292

XLIV. Ueber das Hammelfett. Von Heintz 300

XLV. Ueber den Butylalkohol. Von Ad. Wurtz . . . 305

XLVI. Notizen.

1. Verbesserung in der Guttapercha- und Caoutchouc-Verarbeitung 307
2. Die Chemie der alten Aegypter 308
3. Qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsenik. Von George F. Ansell 310
4. Ueber das Nitroprussidnatrium . . . . . —
5. Ueber die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablagerung des kohlensauren Kalkes. Von R. Ludwig und G. Theobald 311
6. Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen. Von L. Heffter 312
7. Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung des Phosphors. Von Prof. A. Schrötter 315

Literatur 316

Sechstes Heft.

		Seite
XLVII.	Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda. Von Theodor Remy aus Wesel	321
XLVIII.	Analyse von carrarischem Marmor, bester Qualität. Von Ph. M. Kaeppel aus Schweinfurt	324
XLIX.	Chemische Untersuchung des Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen Vorlagen dient. Von H. v. Seckendorff aus Gera	327
L.	Natürlicher Schwefel in Hamburg. Von H. Ulex	330
LI.	Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser. Von Ventzke	332
LII.	Ueber gewisse isomere Umwandlungen der Fette. Von Patrik Duffy	335
LIII.	Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls	347
LIV.	Ueber Albumin und Caseïn. Von N. Lieberkühn	352
LV.	Untersuchungen über das Blut. Von Lecanu	355
LVI.	Ueber einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums. Von Thom. Anderson	358
LVII.	Ueber das Cocinon. Von W. Delffs	365
LVIII.	Ueber das Myriston und Laurostearon. Von Dr. Albr. Overbeck	366
LVIX.	Ueber eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplatosammonium enthalten. Von G. B. Buckton	367
LX.	Ueber die sauren oxalsauren Salze der Erden. Von Eduard Clapton	369
LXI.	Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung. Von E. Frankland	371
LXII.	Notizen.	
	1. Ueber Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure	375
	2. Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht	376
	3. Eine neue Varietät von Magneteisenstein	—
	4. Ueber die Atomgewichte des Platins und Baryums	377
	5. Analyse des Orangits	378

Seite
6. Neue Schwefelminen 378
7 Neue Goldminen 379
8. Analyse roher Soda . . . . . —
9. Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und Schinken so wie von Schweinefleisch . . . 380
10. Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig . . 381
11. Darstellung reiner Essigsäure aus Branntweinessig 382
12. Gewinnung von Blei aus schwefels. Bleioxyd . —
13. Ueber Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure . . . . . —
14. Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer . · 383
15. Zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen . . —
Literatur 384

Siebentes und achtes Heft.

LXIII. Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale. Von Carl Löwig . . . 385

LXIV. Ueber eine wahrscheinliche neue Bildungsweise der Fettsäure *(Acidum sebacicum)*, und über die Constitution der Säuren der Gruppe: $(C_nH_{n-2}) + 8O$. Von Prof. Dr. Rud. Wagner in Nürnberg 435

LXV. Ueber die Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd. Von Prof. Dr. Rud. Wagner 440

LXVI. Ueber die Formel der Moringerbsäure. Von Prof. Dr. Rud. Wagner in Nürnberg 441

LXVII. Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom. Von Dr. Alex. Müller in Chemnitz . 443

LXVIII. Beiträge zur Kenntniss der Hefe. Von Dr. Alexander Müller in Chemnitz 447

LXIX. Kurze und sichere Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen. Von Dr. Alexander Müller, Lehrer an der Gewerbschule zu Chemnitz 451

LXX. Ueber das Jalappaharz. Von W. Mayer . . . 454

LXXI. Beitrag zur Kenntniss der Cetylreihe. Von F. Fridau . 457

LXXII. Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods. Von Bussy 460

Seite

LXXIII. Ueber ein neues Vorkommen von Selenquecksilber auf dem Harze. Von Bruno Kerl, Hüttenmeister und Lehrer an der Bergschule in Clausthal 470

LXXIV. Notizen.

1. Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in Knapp's Lehrb. der chem. Technologie . . 476
2. Alte Cemente 477
3. Ueber die Essigmutter . . . . . —
4. Ueber das Oel des Squalus maximus . . . 478
5. Ueber Stickstoffeisen . . . . . —
6. Strontianocalcit 479
7. Oxaläther . . . . . —
8. Zur Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz —
9. Molybdänsäure aus Gelbbleierz 480

I.

Ueber einige eigenthümliche, wachshaltige Braunkohlen.

Von

Ludwig Brückner,

Assistenten am 1. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Vor mehreren Jahren kamen in einem Braunkohlenlager zu Gerstewitz, einem Dorfe bei Weissenfels in der Provinz Sachsen, über dessen Verhältnisse am Schlusse dieser Abhandlung nähere Angaben folgen, einige besondere Arten erdiger Braunkohle vor, welche bei der trockenen Destillation eine so ausserordentlich reichliche Menge fettartiger Producte und gasförmiger Kohlenwasserstoffe lieferten, dass sie zur Darstellung des Leuchtgases und zur Benutzung des fettartigen Productes zu Lichtkerzen geeignet schienen. Leider zeigte sich später, dass diese Braunkohlen, die anfangs reichlich verbreitet schienen, in nicht so bedeutender Menge vorkamen, um sie zu genannten technischen Zwecken zu verwenden.

Ueber das damalige Vorkommen jener Braunkohlen führt H. Wackenroder, dem diese Kohle zur Untersuchung gegeben worden war, im Archiv der Pharmacie CX, Heft 1. S. 15. folgendes an: „Das Lager der Kohle findet sich in einer Tiefe von 40′, Die Mächtigkeit schwankt zwischen 4 und 12′. Die oberste Schicht des Lagers wird von der in Rede stehenden gelben Braunkohle gebildet, die aber nicht höher steht als $^1/_2$ bis 2′. Darunter liegt die braune Kohle, worin sich ebenfalls viel Bergtalg befindet; der Grund des Lagers besteht in einer schwarzen Kohle.“

Herr Prof. Erdmann wurde vom Besitzer der Gruben, Hrn. Mahler in Weissenfels, ebenfalls um eine chemische Untersuchung jener Braunkohlen ersucht und er erhielt zu diesem Behufe eine gelbe und eine braune Sorte. Hr. Prof. Erdmann vertraute mir die Untersuchung an, deren Resultate ich im Folgenden mittheile.

Meine Untersuchung bezieht sich nur auf die in Alkohol und Aether löslichen Theile der Braunkohle, also auf die in ihnen in reichlicher Menge vorhandenen harz- und wachsartigen Stoffe, ferner auf das Destillationsproduct. Den Gehalt der Braunkohle an Huminsäure und an mineralischen Theilen habe ich nicht untersucht, da Wackenroder in obenerwähnter Abhandlung die nöthigen Angaben darüber gemacht hat. Derselbe hat auch den in Aether löslichen Theil untersucht, und des Product des Auszuges der Elementar-Analyse unterworfen. Er nannte dieses wegen seines wachsartigen Ansehens, Cerinin und gab ihm die Formel $C_{20}H_{19}O_2$. Allein dieses Cerinin ist, wie Wackenroder selbst vermuthet, ein sehr complicirter, dem Bienenwachs oder Pflanzenwachs ähnlicher Körper, dessen Bestandtheile bei aufmerksamer Behandlung sich trennen und zum Theil in Verbindungen, z. B. mit PbO, überführen lassen.

Die zur Untersuchung genommenen Braunkohlen waren eine gelblichbraune und eine dunkelbraune Varietät. Sie sind beide erdig, locker und leicht zu zerbröckeln; die Zersetzung der Braunkohle ist so weit fortgeschritten, dass mir Hr. Dr. G. Reichenbach, den ich um die mikroskopische Untersuchung gebeten hatte, mittheilte, es sei unmöglich eine Spur irgend eines Gewebes darin aufzufinden. Nur völlig unregelmässige Körnchen finden sich nach seinen Beobachtungen in Menge, zwischen ihnen aber einige zickzackrandige streifige Platten, welche vollkommen durchscheinend sind und welche derselbe für Reste des Epidermoidalgewebes monocotyler Pflanzen hält, höchst wahrscheinlich Gräsern einst angehörig.

Beim Reiben der gelblichen Braunkohle wird sie wachsglänzend. Beim Erhitzen der beiden Braunkohlen in Glasröhren entwickeln sich reichliche, weisse, übelriechende Dämpfe, die sich an den kälteren Theilen der Röhre in Oeltropfen ansetzen, und später erstarren. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennen sie mit hellleuchtender, russender Flamme. Kochender Alkohol

von 80° zieht wachsartige und harzige Körper aus, die beim Erkalten gallertartig erstarren. Diese Körper lösen sich leichter in absolutem Alkohol oder Aether. Der Auszug zur Trockne verdampft hinterlässt ein ganz wachsähnliches Product.

I. Untersuchung der gelblichbraunen Braunkohle.

A. Extractionsproducte.

Wird der ätherische Auszug dieser Braunkohle zur Wiedergewinnung des Aethers der Destillation unterworfen, so scheiden sich beim allmählichen Verdunsten desselben weissgelbe Krusten an den Wänden des Gefässes ab. Nach vollständigem Entfernen des Aethers bleibt eine gelblichbraune Masse zurück, welche wiederholt mit 80 p. C. Alkohol behandelt, und kochend heiss filtrirt, nur zum Theil löslich ist, indem jene Krusten ungelöst zurückbleiben. Der durch den Alkohol gelöste Theil erstarrt beim Erkalten gallertartig und nur wenig der löslichen Substanz reicht hin, um mit Alkohol eine opodeldokartige, durchscheinende Masse zu liefern,

1. Der in Alkohol von 80 p. C. unlösliche Theil.

Dieser Theil löst sich in Aether und auch, wiewohl in geringer Menge, in kochendem absoluten Alkohol.

Aus letzterem krystallisirt er beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol blendend weiss erhalten wurden. Diesen Stoff, der seinen Eigenschaften nach den *Unterharzen* oder *Halbharzen* zugezählt werden muss, bezeichne ich, mit Beziehung auf seinen Fundort Weissenfels, mit dem Namen *Leukopetrin*.

Das *Leukopetrin* löst sich leichter in Aether als in absolutem Alkohol; 268 Theile kalter absoluter Alkohol lösen 1 Theil der Substanz. Steinöl und Terpenthinöl lösen es ebenfalls. Völlig unlöslich ist es aber in Alkohol von 80 p. C. Der Schmelzpunkt liegt über 100°; da es beim Schmelzen sogleich eine braune Farbe annimmt und sich zersetzt, war eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung eines starken weissen Rauches und Hinterlassung von Kohle, welche bei weiterem Erhitzen vollständig verbrennt.

Es ist indifferent. Concentrirte Kalilauge löst nichts auf, Salpetersäure wirkt in der Kälte scheinbar nicht, beim Kochen entwickeln sich aber reichliche Dämpfe von salpetriger Säure.

Rauchende Salpetersäure entwickelt beim Erwärmen stürmisch rothe Dämpfe, ohne die Substanz zu lösen. Concentrirte Schwefelsäure bräunt es beim beginnenden Erwärmen unter Entwickelung eines schwach moschusartig riechenden, zum Husten reizenden Dampfes. Beim Kochen schwärzt sich die Masse; es entwickelt sich SO_2; beim Zusatz von Wasser scheidet sich eine kohlige Substanz aus.

Analyse des Leukopetrins.

Die Substanz wurde bei 100° C. getrocknet und im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd verbrannt*).

I. 0,2245 Grm. Substanz gaben = 0,675 Grm. Kohlensäure und 0,232 Grm. Wasser.

II. 0,110 Grm. Substanz lieferten 0,3295 Grm. Kohlensäure und 0,1130 HO.

Aus diesen Resultaten lässt sich für das Leukopetrin die Formel berechnen:

$C_{50}H_{42}O_3$.

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.		
Kohlenstoff	82,00	81,69	C_{50}	81,97
Wasserstoff	11,48	11,41	H_{42}	11,47
Sauerstoff	—	—	O_3	6,56
				100,00

2. In Alkohol von 80 p. C. löslicher Theil.

Ich erwähnte oben, dass die mit diesem Alkohol heiss bereitete Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte gerinne. Diese Gerinnung wird durch verschiedene wachsartige Körper bedingt, die wohl in kochendem Alkohol, nicht aber in kaltem löslich sind.

Zur Reinigung der letzteren wurde die Gallerte auf einem Filter von einer braunen Flüssigkeit, welche mechanisch einge-

*) Es wurden überhaupt alle in dieser Abhandlung erwähnten Stoffe im Sauerstoffstrome mit Anwendung des Erdmann-Marchand'schen Apparates verbrannt.

schlossen war, abfiltrirt, dann zu wiederholten Malen in kochendem Alkohol von 80 p. C. gelöst, und nach dem Erkalten vom Löslichen getrennt.

Der lösliche Theil enthielt verschiedene harzartige Stoffe, der ungelöste gallertartige Theil bestand aus verschiedenen wachsartigen Körpern.

a. Untersuchung der harzartigen Stoffe.

Da zur vollkommnen Reinigung obiger Gallerte eine sehr grosse Menge Alkohol nöthig war, so konnte in der entstandenen braunen Lösung etwas von jenen Wachsen gelöst worden sein. Zur Ausscheidung dieser wurde die Flüssigkeit bis zur Hälfte in einer Retorte eingeengt; nach dem Erkalten schied sich eine kleine Menge der gallertartigen Masse aus, Bei noch etwas weiterem Verdampfen des Alkohols und nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde nichts Gallertartiges ausgeschieden; die Lösung konnte demnach als frei von Wachs angesehen werden.

Die braune Flüssigkeit enthielt mehrere Harze gelöst, unter denen auch ein saures Harz befindlich war, das durch Fällung mit einer weingeistigen essigsauren Bleioxydlösung getrennt werden konnte.

α. Der durch essigsaure Bleioxydlösung fällbare Theil.

Der Bleiniederschlag war braun gefärbt. Er wurde von der Flüssigkeit abgeschieden mit Alkohol ausgewaschen, dann mit einem Ueberschusse von concentrirter Essigsäure behandelt, welche nach längerer Digestion eine harzartige Säure ungelöst zurückliess, die sorgfältig von der anhängenden Bleioxydlösung mit Wasser ausgewaschen wurde. Diese Säure, welche ich mit dem Namen *„Georetinsäure“* belege, wurde mehrmals in Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in vollkommen weissen kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten wird. Sie löst sich leicht in kochendem Alkohol und scheidet sich, wenn die Auflösung concentrirt war, beim Erkalten nach und nach krystallinisch aus.

Die Säure wird auch durch eine kalt bereitete weingeistige Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde, und zwar mit schmutzig grüner Farbe, gefällt. Wenn die Säure in weingeistiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, und die Flüssigkeit wiederum zur Trockne

verdampft wird, so bleibt die Säure rein zurück, ohne Ammoniak gebunden zu enthalten. Sie gehört demnach nach der Eintheilung Unverdorben's zu den *mittelmässig elektronegativen Säuren.*

Analyse des Bleisalzes.

0,3065 Grm. Bleisalz bei 100° getrocknet, gaben 0,4885 Grm. Kohlensäure = 43,46 p. C. Kohlenstoff; 0,182 Grm. Wasser = 6,59 p. C. Wasserstoff; 0,106 Grm. Bleioxyd = 34,58 p. C.

Da diese Zahlen keine genügende Uebereinstimmung mit einer einfachen Formel zeigen, unternahm ich wegen Mangel an Substanz nur noch eine Atomgewichtsbestimmung mittelst des Kupfersalzes.

0,479 Grm. Kupfersalz wurde nach dem Trocknen bei 100° C. vorsichtig geglüht. Beim Erhitzen schmolz es zu einer braunen Masse. Der geglühte Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Salpetersäure befeuchtet und wiederum geglüht. Ich erhielt nach dem Glühen 0,0605 Grm. Kupferoxyd. Das Atomgewicht der Georetinsäure wäre demnach 220,2 (Cu = 31,7).

Diese Resultate führen zu der Formel $C_{24}H_{21}O_7$:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{24}	144	43,28	43,36
H_{21}	21	6,31	6,59
O_7	56	16,84	—
PbO	111,7	33,57	34,58
		100,00	

Atomgewicht berechnet = 221. Gefunden mittelst d. Kupfersalzes = 220,2.

Obige Formel würde die der wasserfreien Georetinsäure sein, die der freien Säure muss $C_{24}H_{21}O_7 + HO$ sein.

β. *Der durch essigsaure Bleioxydlösung nicht fällbare Theil.*

Das in der Lösung befindliche überschüssig zugesetzte Bleioxyd wurde mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Flüssigkeit enthielt wenigstens noch zwei indifferente Harze gelöst, von denen das eine sich beim allmählichen Verdunsten des Alkohols pulverförmig ausschied, während erst nach weitem Eindampfen das andere als eine weiche, zähe, braune und durchsichtige Masse ausgeschieden wurde.

Das *pulverförmige Harz* wurde nach mehrmaligem Auflösen

in Alkohol als weisse, leichte, körnige Masse erhalten, die unterm Mikroskope keine deutliche krystallinische Textur zeigte. Da dieses Harz vielleicht einen innern Zusammenhang mit den vorher gefundenen Stoffen haben konnte, analysirte ich, allerdings wegen Mangel an vollkommen reinem Material, nur eine kleine Menge der Substanz.

0,0915 Grm. Substanz lieferte 0,2595 Grm. Kohlensäure = 77,35 p. C. C; und 0,094 Grm. Wasser = 10,20 p. C. H.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{25}H_{20}O_3$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{25}	77,32	77,35
H_{20}	10,30	10,20
O_3	12,38	—

Da es möglich ist, dass dieses Harz aus dem Leukopetrin, $C_{50}H_{42}O_3$, durch Elimination der Elemente des Wassers und durch Aufnahme von Sauerstoff gebildet worden ist, so verdoppele ich die Formel des amorphen indifferenten Harzes, und nehme sie zu $C_{50}H_{40}O_6$ an.

Das als *weiche, zähe Masse zurückbleibende Harz* wurde, da keine Garantieen der Reinheit da waren, nicht weiter untersucht.

b. *Untersuchung der wachsartigen Stoffe.*

Wie ich bereits oben erwähnt habe, scheiden sich dieselben beim Erkalten der heissen Alkohollösung gallertartig aus. Durch Eintrocknen an der Luft schrumpfte die aufgequollene Substanz auf ein Minimum zusammen und lieferte, geschmolzen, eine hellbraune Masse von vollkommen wachsartigem Ansehen, von wachsartigem Bruch und Glanz. Dieses Wachs ist aber keine reine Substanz, sondern besteht aus verschiedenen Stoffen, deren Trennung ich, da die Menge der mir zur Untersuchung gebliebenen Producte der lichtbraunen Braunkohle zu gering war, bei der dunkelbraunen Braunkohle, welche eben dieselben zu enthalten scheint, anführen werde.

B. *Destillationsproducte.*

Wenn die Braunkohle der trockenen Destillation unterworfen wird, so entwickeln sich, unter Verbreitung eines sehr widrigen Geruches dicke weisse Dämpfe, die sich zu einer ölartigen

Flüssigkeit, und später zu einer butterartigen Masse verdichten. Ausserdem bildet sich eine grosse Menge Leuchtgas, und bei vorsichtig geleiteter Destillation ist nach Beendigung derselben die Braunkohle vollkommen zu einer glänzenden, schön dunkelschwarzen, pechartigen Masse geschmolzen, die einen muschligen Bruch zeigt. 16 Loth Braunkohle lieferten $4^1/_2$ Loth der butterartigen Masse.

Zur Reinigung des Destillationsproductes wurde dasselbe mit Alkohol von 80 p. C. kochend behandelt. Die siedend heiss filtrirte Lösung schied beim Erkalten einen krystallinischen Körper aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt ein Oel gelöst, welches ihr im durchfallenden Lichte eine braune, im reflectirten eine ins Grüne schimmernde Farbe ertheilte.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde der krystallinische Körper vom anhängenden Oele befreit, das nach der Entfernung des Alkohols als dickes, dunkelbraunschwarzes, nach Bernsteinöl riechendes Oel zurückblieb; dieses Oel wurde keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

Die erhaltenen blendend weissen Krystalle schimmerten in der Flüssigkeit suspendirt mit Perlmutterglanz und zeigten sich unterm Mikroskop als sechsseitige Tafeln. Sie lösen sich in geringer Menge beim Kochen mit Alkohol von 80 p. C., der grösste Theil bleibt geschmolzen zurück. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sie sich fast vollständig wieder aus. In absolutem Alkohol und vorzüglich in Aether lösen sie sich in reichlicher Menge. Sie schmelzen bei 50° C.; angezündet verbrennen sie mit helleuchtender Flamme.

Wässerige Kalilösung zeigt keine Einwirkung; trockenes Kali scheint aber eine Zersetzung in der Wärme herbeizuführen. Gewöhnliche Salpetersäure und selbst rauchende Salpetersäure zeigen keine starke Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure scheint sich in sehr gelinder Wärme damit zu verbinden, ich beobachtete einmal die Erstarrung des Gemisches zu einer Gallerte; beim Erhitzen geht aber eine Zersetzung vor sich, die Masse bräunt sich, es entwickelt sich ein Geruch ähnlich dem des mittelst Eisen dargestellten unreinen Wasserstoffes, und zuletzt tritt schweflige Säure auf. Eine kohlige Masse scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus. Die Chromsäure wirkt, vorzüglich im *statu nascenti,* sehr energisch auf den krystallinischen

Körper ein. Erwärmt man eine heiss gesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit der Substanz, und fügt dem Gemisch tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu, so beginnt nach Kurzem, unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure und Verbreitung eines starken Geruchs nach Buttersäure, die Zersetzung der Substanz und die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd. Nach beendigter Reaction bleibt ein gelblich-weisses Wachs zurück, welches, nach hinlänglichem Auskochen mit Wasser, in Alkohol gelöst und mit einer kochenden weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, die Fällung eines flockigen weissen Niederschlags bewirkt. Jedenfalls hatte sich eine Wachssäure gebildet. Das reine Destillationsproduct auf dieselbe Weise mit essigsaurem Bleioxyd behandelt gab nicht die Anwesenheit einer freien Wachssäure zu erkennen.

Die Analyse unternahm ich sowohl mit dem aus alkoholischer Lösung krystallinisch abgeschiedenem Theile als auch mit dem Theile, welcher im Ueberschuss vorhanden bei der Behandlung mit kochendem Alkohol ungelöst und zu einer talgartigen Masse geschmolzen zurückgeblieben war.

I. Krystallisirter Theil.

0,182 Grm. gab 0,560 Grm. Kohlensäure = 84,06 p. C. C. und 0,231 Grm. Wasser = 14,28 p. C. H.

II. Geschmolzener Theil.

0,221 Grm. gab 0,681 Grm. Kohlensäure = 84,03 p. C. C. und 0,277 Wasser = 13,92 p. C. H.

Die Formel $C_{55}H_{55}O_1$, die ich aus später zu erwähnenden Gründen verdoppele, also $C_{110}H_{110}O_2$, stimmt mit den gefundenen Resultaten nahe überein, denn

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{110}	83,97	84,06	84,03
H_{110}	14,00	14,28	13,92
O_2	2,03	—	—
	100,00		

Aus dem Verhalten des Destillationsproductes gegen Schwefelsäure und Chromsäure und aus der procentischen Zusammensetzung desselben schliesse ich, dass es das Keton der in der Braunkohle frei vorhandenen Wachssäure ist, deren Beschreibung weiter unten folgen wird.

II. Untersuchung der dunkelbraunen Braunkohle.

Der durch heissen Alkohol bewirkte Auszug dieser Braunkohle erstarrte zu einer Gallerte. Zur Trennung ihrer Bestandtheile, von denen sich erwarten liess, dass sie, wenigstens zum Theil, mit denen der weissen übereinstimmen würden, schlug ich folgendes Verfahren ein.

Die gepulverte Kohle wurde zuerst zur Entfernung der Georetinsäure und der indifferenten Harze mit kaltem Alkohol von 80 p. C. in einem Cylinder durch Deplacirung so lange ausgezogen, bis der Alkohol farblos ablief. In der Lösung wurde die Georetinsäure und die übrigen Harze ganz auf die nämliche Weise getrennt, wie bei der vorigen Braunkohle. Ich übergehe demnach die Einzelheiten und wende mich zu den in kaltem Alkohol von 80 p. C. unlöslichen Substanzen, welche sämmtlich wachsartiger Natur waren.

Darstellung der wachsartigen Körper.

Die mit kaltem Alkohol erschöpfte Braunkohle wurde öfters mit Alkohol von 80 p. C. in einer kleinen Destillirblase ausgekocht, und die siedend heisse Flüssigkeit durch einen heissen Wasserbadtrichter filtrirt. Das noch ziemlich heisse Filtrat schied zuerst einen pulverförmigen Körper aus, der so schnell als möglich, ehe die Flüssigkeit gallertartig erstarren konnte, durch Filtriren getrennt wurde. Diesen Körper bezeichne ich aus später zu erwähnenden Gründen mit dem Namen *Geomyricin*. Die heisse Lösung wurde, nachdem das Geomyricin abfiltrirt war, nochmals zum Sieden erhitzt und dann mit einer heissen alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Es entsteht ein Niederschlag einer Verbindung einer Wachssäure, die ich *Geocerinsäure* nenne, mit Bleioxyd. Letztere wurde durch heisses Filtriren von einem indifferenten Wachse getrennt, welches beim Erkalten des Filtrates sich gallertartig ausschied, und das ich *Geocerain* nennen werde.

Geomyricin. Wie ich oben erwähnte, schied sich dasselbe zuerst aus der heissen weingeistigen Lösung der Braunkohle ab; es war demnach in Alkohol von 80 p. C. schwer löslich. Ich erhielt es in reichlicher Menge, als ich die mit Alkohol von 80 p. C. erschöpfte Kohle mit absolutem Alkohol auskochte. In dieser Abkochung mit absolutem Alkohol konnte ich aber

kein Leukopetrin erkennen, was sich leicht durch seine deutlichen Krystalle dargethan hätte.

Das noch unreine Geomyricin, welches in dieser Braunkohle in ziemlicher Menge vorhanden zu sein schien, suchte ich durch öfteres Umkrystallisiren in absolutem Alkohol zu reinigen. Ich trennte die Substanzen, die zu verschiedenen Zeiten aus der allmählich erkaltenden Alkohollösung sich ausschieden. Die hierbei gesammelten Producte schienen dem Ansehen nach identisch zu sein. Es waren äusserst leichte, weisse, pulverförmige Massen, die unter dem Mikroskope aus haarförmigen Krystallen gebildet erschienen. Der Schmelzpunkt differirte von 80—83°, die zuerst aus der Lösung ausgeschiedenen Krystalle besassen den höchsten Schmelzpunkt. Geschmolzen erscheint das Geomyricin als ein gelbliches, sehr sprödes Wachs. Es brennt mit schön leuchtender Flamme. Wässriges Kali wirkt nicht darauf ein, wohl aber scheint es, mit trocknem Kali erhitzt, zum Theil in eine Säure verwandelt zu werden, denn die mit Kali geschmolzene Masse mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure zersetzt und das ausgeschiedene Wachs mit Wasser gut ausgewaschen, gab nach dem Auflösen in kochendem Alkohol mit essigsaurem Bleioxyd versetzt einen geringen flockigen Niederschlag. Salpetersäure wirkt anscheinend nicht stark ein.

Die Analyse des Geomyricins stellte ich mit bei 83° und bei 80° schmelzenden Substanzen an; beide stimmen in ihrer Zusammensetzung nahe überein.

I. Bei 83° schmelzendes Wachs.

1. 1,2655 Grm. der Substanz lieferten 0,781 Kohlensäure = 80,33 p. C. C. und 0,3225 Grm. Wasser = 13,50 p. C. H.

2. 0,2205 Grm. lieferte 0,6465 Grm. Kohlensäure = 79,97 p. C. C. und 0,255 Wasser = 12,85 p. C. H.

II. Bei 80° schmelzendes Wachs.

3. 0,2115 Grm. Substanz lieferte 0,622 Kohlensäure = 80,21 C. und 0,252 Grm. Wasser = 13,24 H.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{68}H_{68}O_4$.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{68}	80,31	80,33	79,97	80,21
H_{68}	13,38	13,50	12,85	13,24
O_4	6,31	—	—	—
	100,00			

Das Geomyricin steht hinsichtlich seiner procentischen Zusammensetzung mehreren von Lewy untersuchten Wachsarten sehr nahe. So haben ein chinesisches Wachs, Palmenwachs, Carnaubawachs die Formel

$$C_{36} = 80{,}59,$$
$$H_{36} = 13{,}42,$$
$$O_2 = 5{,}99.$$

Das Carnaubawachs scheint auch hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften mit dem Geomyricin sehr nahe zu stehen, und ist vielleicht mit demselben identisch.

Geocerinsäure.

Die oben erwähnte Bleiverbindung dieser Säure musste zur vollständigen Trennung des ihr anhängenden Geomyricins und Geocerains sehr oft mit Alkohol von 80 p. C., absolutem Alkohol und endlich mit Aether ausgekocht werden. Das gereinigte Bleisalz wurde durch überschüssige Essigsäure zerlegt, die Wachssäure ausgewaschen und durch öfteres Auflösen in Alkohol gereinigt. Ich bereitete auch die Säure, ehe ich die essigsaure Bleioxydlösung versucht hatte, durch Verseifen der gemengt erhaltenen Wachsarten mittelst wässriger Kalilauge, Zersetzen der Verbindung mit einer aequivalenten Menge von Chlorbarium, Auskochen des unlöslichen Barytsalzes mit Alkohol und Zerlegen der Barytverbindung mit überschüssiger Essigsäure. Die nach beiden Verfahren dargestellten Säuren sind identisch.

In heissem Alkohol löst sich die Geocerinsäure in grosser Menge, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig und gallertartig wieder aus. Die Gallerte lässt unterm Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen.*) Nach dem Eintrocknen erhält man eine weisse blättrige Masse, die in dicken Lagen geschmolzen etwas gelb gefärbt, glänzend, sehr spröde und leicht pulverisirbar ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

*) Die aus einer Auflösung in Steinöl abgeschiedene Säure liess ebensowenig etwas Krystallinisches erkennen.

Analyse der Geocerinsäure.

Säure durch Verseifen erhalten.

1. 0,1375 Grm. lieferten 0,396 Grm. Kohlensäure = 78,54 p. C. und 0,157 Grm. Wasser = 12,68 p. C. H.

Säuren durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd erhalten.

2. 0,2885 Grm. Substanz lieferten = 0,815 Grm. Kohlensäure = 78,60 p. C. C. und 0,3315 Grm. Wasser = 12,77 p. C. H.

3. 0,271 Grm. lieferten 0,782 Grm. Kohlensäure = 78,70 p. C, C. und 0,3085 Grm. Wasser = 12,65 p. C. H.

Analyse des Bleisalzes.

4. 0,2235 Grm. lieferten = 0,523 Kohlensäure = 63,82 C. und 0,2095 Grm. Wasser = 10,41 p. C. H.

Die Atomgewichtsbestimmung der Säure wurde mittelst des Bleisalzes ausgeführt; 0,7235 Grm. Bleisalz lieferten 0,1525 Grm. Bleioxyd = 21,08 p. C. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure war hiernach 418.

Die erhaltenen Resultate veranlassen mich, die Formel

$$C_{56}H_{55}O_3 + HO$$

als die wahrscheinlichste anzunehmen.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
56 Kohlenstoff	= 79,24	78,54	78,60	78,70
56 Wasserstoff	= 13,21	12,68	12,77	12,65
4 Sauerstoff	= 7,55	—	—	—
	100,00			

Bleisalz.	Berechnet.	Gefunden.
C_{56}	63,79	63,82
H_{55}	10,63	10,41
O_3	4,38	—
PbO	21,20	21,08

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure berechnet sich zu 415, das gefundene war 418.

Zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen der wasserhaltigen Säure findet allerdings beim Kohlenstoff und Wasserstoff eine Differenz von ohngefähr $^1/_2$ p. C. statt. Diese Differenz erkläre ich mir nur dadurch, dass, da ich das Bleisalz

wegen seiner leichten Reinigung für die reinste Verbindung halte, diese Differenz nur durch den Gehalt der anorganischen Beimengungen verursacht wird, welche ich, wegen der gallertartigen Ausscheidung der Säure aus der Lösung, nicht vollkommen entfernen und nicht hinreichend genau bestimmen konnte.

Geocerain.

Bei der Darstellung der Geocerinsäure mittelst essigsauren Bleioxydes führte ich an, dass, während das Bleisalz als unlöslicher Niederschlag gefällt werde, in der heissen alkoholischen Flüssigkeit ein indifferentes Wachs, das Geocerain, gelöst bleibe. Vom Bleiniederschlage getrennt scheidet es sich beim Erkalten der Flüssigkeit eben so wie die Geocerainsäure als Gallerte aus. Zur Reinigung des Geocerains von der überschüssig zugesetzten Bleilösung und von allen Spuren des Geomyricins, wurde die gallertartige Masse in Alkohol von 60 p. C. gelöst, wodurch sich beim Kochen das Geocerain leicht löst, während das Geomyricin vollständig niedergeschlagen wird. Durch Schwefelwasserstoffgas wurde das Blei entfernt, und nach dem Abfiltriren desselben schied sich das Geocerain als farblose gallertartige Masse aus, die indessen nicht so viel Consistenz zeigte, als die Geocerinsäure. Beim Eintrocknen bildete sich eine weisse, blättrige Masse, die beim Erwärmen zu einem gelblichen Wachse schmolz. Der Schmelzpunkt des Geocerains liegt bei 80° C. Es ist hart, aber nicht sehr spröde, so dass es beim Reiben im Mörser zusammenbackt.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,2287 Grm. Substanz lieferte 0,663 Grm. Kohlensäure = 79,06 p. C. C. und 0,270 Grm. Wasser = 13,12 p. C. H.

2. 0,257 Grm. gab 0,746 Grm. Kohlensäure = 79,16 p. C. C. und 0,301 Grm. Wasser = 13,01 p. C. H.

Zufolge der erhaltenen Resultate glaube ich, dass das Geocerain mit der Geocerinsäure isomer ist und demnach die Formel $C_{56}H_{56}O_4$ hat.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{56}	= 79,24	79,06	79,16
H_{56}	= 12,21	13,13	13,01
O_4	= 7,55	—	—
	100,00		

Destillationsproduct der dunkelbraunen Braunkohle.

Diese Braunkohle eben so wie die vorhergehende der trocknen Destillation unterworfen, zeigte vollkommen dasselbe Verhalten. Das erhaltene talgartige Product schied im reinen Zustande aus der alkoholischen Lösung ebenfalls perlmutterglänzende Krystalle aus.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,224 Grm. lieferten 0,6885 Grm. Kohlensäure und 0,2825 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen mit den aus der Formel $C_{110}H_{110}O_2$ berechneten Zahlen überein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{110}	= 83,97	83,82
H_{110}	= 14,00	14,01
O_2	= 2,03	—
	100,00	

Zur weiteren Ermittelung der Identität beider Destillationsproducte untersuchte ich noch das Verhalten gegen Chromsäure und Schwefelsäure. Es traten bei diesem Product ganz die nämlichen Erscheinungen ein, als bei den früheren; ich nenne es *Geocerinon* und halte es für das Keton der Geocerinsäure, aus dem es sich gebildet haben könnte durch Elimination von $2CO_2$ und 2HO.

$$2C_{56}H_{56}O_4 = C_{110}H_{110}O_2 + 2CO_2 + 2HO.$$

Betrachtungen über die Constitution dieser Wachsarten.

Das Vorkommen einer freien Wachssäure in einem Wachse ist bereits von Brodie im Binnenwachse beobachtet worden. Die Cerotinsäure findet sich in letzterem ganz unter den nämlichen Verhältnissen wie die Geocerinsäure im Gesammtwachse der Braunkohle. Man kann das Gesammtwachs der Braunkohle, wie es durch Eindampfen des ätherischen Auszugs erhalten wird, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum von unserem Bienenwachs unterscheiden: Glanz, Bruch und Farbe sind dieselben; nur der Schmelzpunkt wird bei dem Gesammtwachs der Braunkohlen um einige Grade höher liegen, da das Geomyricin, welches wegen seiner schweren Löslichkeit in Alkohol von 80 p. C. dem Myricin entspricht, einen höheren Schmelzpunkt, nämlich 83° C. hat, während der des Myricins nach Brodie bei 64° C. liegt. Der dem Cerin des Bienenwachses

entsprechende Theil des Wachses der Braunkohle besteht eben so wie jenes aus einer freien Säure und einem indifferenten Wachse, aus der Geocerinsäure und dem Geocerain.*) Ich war daher sehr geneigt, die freie Säure wegen der ähnlichen Verhältnisse, unter denen sie sich findet und wegen ihrer nahe mit der Cerotinsäure Brodie's übereinstimmenden procentischen Zusammensetzung, sie für diese zu halten. Eine weitere Bestätigung meiner Ansicht glaubte ich auch in der procentischen Zusammensetzung des Geocerinons zu finden, welches ich für das noch nicht dargestellte Keton der Cerotinsäure hielt. Ferner wurde ich noch in meiner Ansicht bestärkt, dass die Geocerinsäure wirklich die Cerotinsäure sei, durch das Verhalten des geocerinsauren Bleioxyds in der Hitze. Erhitzt man nämlich letzteres Behufs der Atomgewichtsbestimmung bei Zutritt von Luft, so schmilzt es zu einer allmählich dunkler werdenden Flüssigkeit und stösst, wenn die Zersetzung weiter geht, weisse Dämpfe aus, unter Verbreitung jenes eigenthümlichen, moschusartigen Geruches, welcher sich beim Kochen von Bienenwachs mit Bleioxyd entwickelt.

Allein trotz dieser auffallenden Aehnlichkeit beider Säuren, finden sich doch einige Unterschiede, welche die Geocerinsäure wesentlich von der Cerotinsäure unterscheiden. Brodie giebt an, dass die Cerotinsäure krystallisire, ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, indem ich aus Bienenwachs, genau Brodie's Verfahren befolgend, diese Säure sehr schön krystallisirt erhielt. Die Geocerinsäure krystallisirt aber nicht, sondern zeigt jene Eigenschaft, in kleinster Menge dem kochenden Alkohol zugesetzt, mit demselben eine steife Gallerte zu bilden. Das nämliche Verhalten zeigt das von Dumas und Lewy untersuchte Cerosin, mit dem die Geocerinsäure auch den gleichen Schmelzpunkt, 82° C., theilt. Ein weiterer Unterschied liegt in dem Schmelzpunkt beider Säuren; Brodie's Cerotinsäure schmilzt bei 79° C.; allerdings kann man keinen grossen Werth auf den äusserst geringen Unterschied beider Schmelzpunkte legen. Die Atomgewichtsbestimmung des Bleisalzes der Geocerinsäure und die Elementaranalyse desselben, veranlassen mich

*) Das diesem im Bienenwachs entsprechende Cerain ist noch nicht untersucht worden.

aber, auch eine andere procentische Zusammensetzung, eine andere Formel, als die der Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$, anzunehmen.

Da ich das Geocerinon für das noch nicht dargestellte Cerotinon hielt, suchte ich, um mich von der Identität beider zu überzeugen, das Cerotinon darzustellen. Zu diesem Zweck unterwarf ich ganz reines cerotinsaures Bleioxyd vorsichtig der trockenen Destillation. Nachdem das Salz geschmolzen war färbte es sich dunkler und gab Wasser ab. Beim weiteren Erhitzen bildeten sich dicke weisse Dämpfe (wahrscheinlich neben Kohlensäureentwickelung), welche sich in der Vorlage zu einer anfangs ölartigen, später talgartigen Masse verdichteten. Die vollständige Zersetzung des Bleisalzes erforderte eine bedeutende Hitze. Die letzteren Producte waren aber weiter zersetzt; sie waren nicht so fest als die ersteren und etwas gelblich gefärbt. Das zuerst erhaltene Destillationsproduct wurde so vielfach als möglich gesondert, und in kochendem absoluten Alkohol mehrmals umkrystallisirt, aus dem es beim Erkalten fast vollständig in blendend weissen perlmutterartigen Blättchen krystallisirte. Diese Krystalle wurden nochmals in Aether umkrystallisirt, der es selbst in der Kälte in reichlicher Menge löst; der zuerst aus diesem herauskrystallisirende Theil wurde von dem später durch Verdunsten des Aethers erhaltenen geschieden. Beide Theile zeigten einen verschiedenen Schmelzpunkt. Der zuerst herauskrystallisirte Theil schmolz bei 62° C. Der später herauskrystallisirte bei 50° C.

Ich unterwarf beide Theile der Analyse und erhielt folgende Resultate:

I. Bei 62° C. schmelzend.

0,1625 Grm. Substanz lieferte 0,4985 Grm. Kohlensäure und 0,207 Grm. Wasser.

II. Bei 50° schmelzend.

0,3075 Grm. lieferte 0,9395 Grm. Kohlensäure und 0,3925 Grm. Wasser.

Nehmen wir an, dass das gebildete Destillationsproduct das Cerotinon sei, so folgt aus der folgenden Vergleichung der berechneten und gefundenen Procente, dass das bei 62° C. schmelzende Product wohl als reines Cerotinon zu betrachten sei.

Cerotinon:	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{106}	83,90	83,67	83,32
H_{106}	13,99	14,15	14,18
O_2	2,11	—	—
	100,00		

Das bei 50° schmelzende Product scheint ein mit einer sauerstoffreicheren Substanz verunreinigtes Cerotinon zu sein. Die Bildung des Cerotinons aus der Cerotinsäure fand wohl nach folgender Gleichung statt:

$$2C_{54}H_{54}O_4 = C_{106}H_{106}O_2 + 2CO_2 + 2HO.$$

Gegen Chromsäure und Schwefelsäure schien sich das Cerotinon ganz so wie das Geocerinon zu verhalten, und besonders zeigte sich beim Erhitzen mit chromsauren Kali und Schwefelsäure ein deutlicher Buttersäuregeruch.

Diesem ähnlichen Verhalten zufolge könnte man auf die Identität des Cerotinons und des Geocerinons schliessen, und auch die procentische Zusammensetzung der Formel:

$C_{106} = 83{,}90$ liegt der der Formel $C_{110} = 83{,}97$ so nahe,
$H_{106} = 13{,}99$ $H_{110} = 14{,}00$
$O_2 = 2{,}41$ $O_2 = 2{,}04$

dass aus der blossen Elementaranalyse die wahre Constitution nicht erkannt werden kann. Indessen behalte ich für das Geocerinon die letztere Formel bei, denn ein ähnliches Verhalten gegen Chromsäure, Entwickelung von Buttersäuregeruch, können ja wohl auch zwei einander nahe liegende Ketone gemeinschaftlich haben.

Auffallend ist es, dass sich in dem festen Destillationsproducte der Braunkohlen keine freie Säure findet, wie sie z. B. in den Destillationsproducten des Bienenwachses und des chinesischen Wachses angetroffen wird. Es zeigte sich in den mit Alkohol gelösten Destillaten keine Fällung durch essigsaures Bleioxyd und keine Verseifung mit Kalilauge.

Das angeblich bei der Destillation der Braunkohlen auftretende Paraffin könnte dem Nachstehenden zufolge wohl auch zuweilen ein Keton enthalten. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass sich Ketone bei der Destillation der Wachsarten bilden, und Brodie's treffliche Arbeiten über diesen Gegenstand zeigen, dass es schwierig ist einen ganz reinen Kohlenwasserstoff

zu erhalten; er musste sogar zur Darstellung des Melens $C_{60}H_{60}$*), Kalium zu Hülfe nehmen, um die beigemengte sauerstoffhaltige Verbindung zu zerstören. In diesem Falle erhielt er aber kein reines Destillationsproduct, sondern wegen der desoxydirenden Wirkung des Kalium nur ein Zersetzungsproduct.

Unentschieden muss ich lassen, welcher wachsartige Stoff zur Bildung des Geocerinons beiträgt; ich habe von allen Stoffen bis jetzt nur so geringe Mengen im ganz reinen Zustande erhalten, dass es mir nicht möglich war, sie für sich der Destillation zu unterwerfen.

Ueber die Lagerungsverhältnisse des Gerstewitzer Kohlenlagers.

(Mittheilung des Grubenbesitzers Hrn. Mahler.)

Unter 5 bis 7 Lachter Deckgebirge liegt das Gerstewitzer Kohlenlager in einer von Südosten nach Süden und Nordwesten streichende Mulde; die Form ist eine sehr eckige und zackige, indem die Grenzen des Kohlenflötzes nicht geradlaufend sind sondern in Spitzen auslaufen. Im Ganzen verändert sich das Kohlenlager in seiner Qualität und Mächtigkeit sehr oft und variirt von 1 Fuss bis 5 Lachter (à 6′ 8″) Mächtigkeit; auch die Qualität ist eben so verschieden, indem sie von der schönsten gelbweissen Fettkohle bis zur kaum brauchbaren schwarzen schwer brennenden Kohle herabfällt; rein taube Kohle findet sich sehr selten. Die Beschaffenheit der Kohle ist eben so verschieden, die oben liegenden Schichten sind klarkörnig und sehr fettig in den tieferen Theilen des Kohlenlagers, in den unteren Schichten dahingegen finden sich nesterweise Knorpelkohle, in Stücken wie eine starke Faust gross, rothbraun aussehend und sehr fest, in dem höher liegenden Theile des Kohlenlagers ist das Verhältniss gerade umgekehrt, indem dort die Knorpelkohle den oberen Theil des Kohlenflötzes bildet.

Es finden sich in dem Flötze selbst sehr oft Verdrückungen vor, auch ist das Liegende und Hangende sehr wellenförmig. Das ganze Lager steht unter Wasser, welches bis auf 3 Lachter unter die Erdoberfläche aufgeht.

---

*) S. dies. Journ. XLVIII, 397.

Auf meinem Grubenfelde sind die Lagerungsverhältnisse folgende:

Das Kohlenfeld liegt von Osten nach Westen, fasst daher die Mulde des Lagers von Süden nach Norden auf und wurde im Jahre 1848 auf dem östlichen Theile angebaut; vorher wurden 4 Bohrlöcher gestossen, welche schon eine grosse Mächtigkeitsverschiedenheit nachwiesen, indem man im Bohrloche Nr. 1. $1\frac{1}{2}$ in 2. $4\frac{1}{4}$ in 3. $1\frac{1}{4}$ Lachter Mächtigkeit vorfand. Bei dem wirklichen Anbaue fand sich aber die Lagerungsverschiedenheit noch grösser, indem das Liegende und Hangende gegen einander liefen, so dass am östlichen Ende meines Kohlenfeldes sich das Ausgehende bildete. Hier kam die Fettkohle in grossen Massen vor, indem sie manchmal das ganze Kohlenlager einnahm; in grösster Mächtigkeit kam sie vor zu $\frac{1}{2}$ Lachter; jederzeit bildete sie die obere Schicht des Kohlenflötzes und war so fettig, dass sie sich arbeitete wie ein Stück Rindstalg, indem grosse Fertigkeit dazu gehörte, die Kohle zur Förderung zu hauen, da manchmal die Keilhaue fast darin stecken blieb. Wo die Mächtigkeit des Lagers anfing $\frac{1}{2}$ Lachter zu übersteigen, theilte sich das Lager in 3 Unterabtheilungen: auf dem Liegenden fand sich eine schwarz aussehende, magere, bröcklige, erdig sandige Bestandtheile enthaltende und sehr schwere Kohle; bei 1 Lachter war diese Kohle $1-1\frac{1}{2}$ Fuss mächtig, dann folgte eine braun aussehende, vom dunkelsten Braun bis zum lichtesten Rothbraun übergehende Kohle, von einer bedeutenden Fettigkeit; auch in dieser Kohle hatte der Hauer der Fettigkeit wegen ein schweres Hauen; dann folgte die eigentliche Fettkohle zwischen der braunen und dem Hangenden, in der Mächtigkeit von $1-2$ Fuss bei 1 Lachter Kohlenstand. In der Grube, wo sie, wie das ganze Kohlenlager, sehr von den Grubenwässern durchdrungen war, war ihre Farbe wie leberbraun und sie hielt so fest wie ein Talgklumpen zusammen; an der Luft trocknete sie langsam, wurde sehr porös, sehr leicht und verbrannte am Lichte mit einer hellen Flamme, einen Geruch wie Schellack verbreitend, und zeigte sich ziemlich rein, indem der Aschenrückstand sehr leicht war und sich wie die Asche von Papierschnitzeln bei dem geringsten Zuge zerstreute. Je grösser die Mächtigkeit des Kohlenlagers wurde, desto mehr verschwand diese Fettkohle so wie die schwarze Kohle und hat das Kohlenlager bei einer Mächtigkeit

von $2-2^1/_2$ Lachter nur noch Nester von beiden. Die Nester der gelben Fettkohle sind sehr klein und die Fettkohle nicht mehr so reichhaltig an Bitumen als am Anfange des Lagers; die Nester der schwarzen Kohle sind zwar bedeutend grösser, doch besteht das Kohlenlager hauptsächlich nur aus brauner Kohle.

Am westlichen Ende, wo früher am Grubenbau angefangen worden, der aber wegen des sehr gewaltigen Grubenwassers wieder liegen blieb, wo die Mächtigkeit des Kohlenlagers bis auf $1^1/_4$ Lachter zurückgeht, soll sich wieder viel von der Fettkohle vorfinden.

II.

Ueber einige Bestandtheile des *Protococcus vulgaris*.

Von

A. Lamy.

(*Im Auszuge aus Ann. de chim. et de phys. t. XXXIV. Juin* 1852, 129.)

Bisher sind nur die in Wasser lebenden Algen einer chemischen Untersuchung unterworfen worden. Payen fand in den Fucusarten folgende organische Sustanzen:

1. Cellulose, 2. Inulin, 3. mehrere fette stickstoffhaltige Substanzen, 4. einen zuckerähnlichen Stoff, Mannit oder Glycose, 5. zwei Fette, 6. ein ätherisches Oel, 7. ein oder zwei Farbstoffe. Die holzartigen Substanzen fehlen in dem Fucus gänzlich.

Kützing unterscheidet in den Algen viele Stoffe, welche er mit besonderen Namen belegt. Zu den von Payen angeführten Stoffen fügt er noch die gummiartigen Stoffe hinzu, welche in den Zellen enthalten sind.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf eine auf dem Lande, auf Baumstämmen lebende Alge, Protococcus vulgaris. Ich fand in dieser ausser mehreren von den angeführten Körpern noch zwei, die ich in ziemlich reichlicher Menge darstellen konnte, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung untersuchen zu können.

Behandlung mit Alkohol. Wird die Pflanze mit heissem absoluten Alkohol behandelt und unterm Mikroskope betrachtet, so färben sich die kleinen Zellchen grüner und geben an das Lösungsmittel eine Substanz ab, welche nach den Verdampfen desselben in feinen Nadeln krystallisirt. Werden diese Nadeln mit einigen Tropfen Aether gewaschen, so werden sie vollkommen farblos.

Durch vollständiges Ausziehen mehrerer 100 Grammen der Pflanze mit rektificirtem Alkohol, erhielt ich eine sehr dunkelgrüne Flüssigkeit, welche sich an der Luft oxydirte und dunkler wurde. Die im Wasserbade hinreichend concentrirte Flüssigkeit schied körnige Krystalle aus, die von einer gefärbten gallertartigen Masse eingeschlossen waren. Die Masse wurde mit kaltem Aether vollständig ausgewaschen und der Rückstand nochmals in Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich eine ganz weisse, sehr leichte Substanz, die sich ähnlich wie die fetten Säuren mit Basen verbindet; ich nenne sie *Phycinsäure;* ihre Haupteigenschaften und Zusammensetzung sind folgende:

Physikalische Eigenschaften. Die Phycinsäure ist blendend weiss, etwas fettig anzufühlen, vollkommen unlöslich in Wasser, ohne Geruch, ohne Geschmack, im reinen Zustande an der Luft unveränderlich. Ihr spec. Gewicht ist im geschmolzenen Zustande 0,896. Sie schmilzt bei ohngefähr 136° und färbt sich dabei etwas braun. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer krystallisirten seidenartigen, weissen Masse, wenn sie nicht zu weit erhitzt wurde. Bei 250° beginnt sie zu kochen und zersetzt sich allmählich unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Der Siedepunkt steigt beständig. Sie ist löslich, vorzüglich in der Wärme, in Alkohol, Aether, Aceton, ätherischen und fetten Oelen. 15 Theile kochender absoluter Alkohol lösen 1 Theil. Beim Erkalten gerinnt die Auflösung zu einer undeutlich krystallisirten Masse. Wendet man eine vierfache Menge Alkohol an, so erhält man durch langsames Verdampfen nadelförmige Krystalle, welche sternförmig gruppirt, weiss, undurchsichtig und 2—3 Millimeter lang sind, deren Form aber nicht hinreichend deutlich ist, um ihr Krystallsystem bestimmen zu können. Das Haufwerk der Krystalle ist sehr locker, einige Grammen genügen, um ein Krystallisirgefäss von 15—20 Centi-

meter Durchmesser zu füllen. Die Substanz brennt mit rauchender, wenig russender Flamme, wie die Fettsäuren.

Chemische Eigenschaften. Die in Alkohol von 85° gelöste Phycinsäure verändert selbst in der Wärme die Pflanzenfarben nicht. Nur wegen der Bildung salzartiger Verbindungen mit Basen habe ich sie in die Klasse der Säuren eingereiht.

Bei der gewöhnlichen Temperatur sind die meisten Metalle und nicht metallischen Körper ohne Einwirkung auf sie.

Trockenes Chlor und Sonnenlicht scheinen sie nicht anzugreifen. Jod und Phosphor wirken nur bei ihrem Schmelzpunkt auf sie ein.

Kalium zersetzt beim Erhitzen die trockne Phycinsäure und giebt unter andern Producten Cyanwasserstoffsäure; sie ist daher stickstoffhaltig, wovon ich mich auch durch ihr Verhalten gegen Natronkalk überzeugte.

Einwirkung der Basen. Kali und Natron verbinden sich in wässeriger und weingeistiger Lösung vorzüglich in der Wärme direct mit der Phycinsäure zu salzartigen Verbindungen. Diese sind besonders in warmem Wasser löslich, und reagiren neutral; sie krystallisiren im Wasser in sehr feinen Nadeln, die beim Trocknen undeutlich sind, die sich aber in der Mutterlauge gut erkennen lassen, wo sie eine gallertartige Masse bilden. Sie lösen sich und krystallisiren leichter in Alkohol von 90°. Ihre Lösungen schäumen und sind schlüpfrig wie Seifenlösung. Selbst die schwächsten Säuren zersetzen sie und scheiden Phycinsäure ab. Indessen werden sie durch die Kohlensäure der Luft nicht verändert, so dass sie nicht unter der Luftpumpe dargestellt zu werden brauchen.

Ammoniakgas oder seine Lösung vereinigen sich direct mit der Phycinsäure.

Durch doppelte Zersetzung kann man die meisten andern Salze, die unlöslich sind, erhalten.

Das Silbersalz ist beim Fällen weiss, verändert sich aber am Licht und wird bald schwarz.

Einwirkung der Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst die Phycinsäure unter geringer Färbung auf. Wasser fällt daraus die schwache Säure. Absoluter Alkohol bringt die noch ganz heisse Flüssigkeit zum Gerinnen. Gewöhnliche Salpetersäure greift die Phycinsäure unter 100° sehr langsam an; nach mehr-

stündiger Einwirkung im Wasserbade bildet sich über der Flüssigkeit ein leichtes Oel, das wenig flüchtig, an der Luft veränderlich, von sehr scharfem und sehr angenehmem Geruch ist; in der Flüssigkeit findet sch ein krystallinischer, saurer Körper.

Die übrigen Säuren schienen mir keine besonderen Veränderungen hervorzubringen.

Destillation. Wird die Phycinsäure in einem verschlossenen Gefässe destillilirt, so zersetzt sie sich und giebt anfangs ein farbloses Oel, später andere ebenfalls ölartige und flüssige Producte von eigenthümlichem Geruch, die nach dem Erkalten nicht fest werden. Diese Flüssigkeiten sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol.

Zusammensetzung; qualitative Analyse. Wird die Phycinsäure in reinen Probirröhrchen erhitzt und geschmolzen, so giebt sie kein Wasser ab und verliert nichts am Gewicht. Sie krystallisirt demnach wasserfrei, und enthält ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff.

Quantitative Analyse.

I.	0,400 Grm. Subst. lieferte	0,420 Wasser	= 11,72 p. C. H.
		1,038 Kohlens.	= 70,77 p. C. C.
II.	0,350 Grm. Subst. gab	0,373 HO	= 11,82 p. C. H.
		0,896 CO_2	= 69,86 p. C. C.
III.	0,4985 Grm. Subst. gab	0,540 HO	= 12,03 p. C. H.
		1,275 CO_2	= 69,79 p. C. C.
IV.	0,400 Grm. Subst. gab	0,420 HO	= 11,66 p. C. H.
		1,040 CO_2	= 70,90 p. C. C.
V.	0,299 Grm. Subst. gab	0,320 HO	= 11,90 p. C. H.
		0,765 CO_2	= 69,76 p. C. C.
VI.	0,500 Grm. Subst. gab	0,516 HO	= 11,46 p. C. H.

Das Mittel dieser Analysen führt zu folgenden Procenten:

Kohlenstoff 70,22 p. C.
Wasserstoff 11,76 p. C.

Bestimmung des Stickstoffs.

I. 0,5 Grm. Substanz lieferte:

15 C. C. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Millimeter Druck; diese entsprechen 0,0189 Grm. = 3,78 p. C. N.

II. 0,6 Grm. Substanz lieferten:

17,5 C. C. trockenen Stickstoff von 0° und 760 Millimeter Druck, deren Gewicht 3,67 p. C. N. entspricht.

Das Mittel der beiden Resultate ist = 3,72 p. C. N.
Das Mittel der Versuche giebt:

Kohlenstoff	70,22
Wasserstoff	11,76
Stickstoff	3,72
Sauerstoff	14,30
	100,00

Ehe ich eine Formel aus diesen Zahlen ableite, werde ich erst neue Analysen besonders mit dem Silber- und Bleisalz anstellen.

Bereitung. Das schnellste Mittel die Phycinsäure aus der Pflanze darzustellen, scheint mir folgendes zu sein: 1 Kilogramm Protococcus wird 3 oder 4 Stunden hindurch im Wasserbade bei 50 — 100° mit ohngefähr 4 Liter Alkohol von 85° in einem Destillirapparat digerirt. Die Masse wird dann ausgepresst und die filtrirte grüne Flüssigkeit zur Hälfte verdampft. Beim Erkalten scheidet sich die Phycinsäure körnig oder krystallinisch aus. Durch Filtriren wird sie von der grünen Flüssigkeit getrennt. Sie wird mit Alkohol oder besser mit kaltem Aether mehrmals gewaschen und endlich in Alkohol so lange umkrystallisirt, bis die noch heissen Flüssigkeiten vollkommen farblos sind. Aus 1 Kilo Protococcus erhielt ich ohngefähr 10 Grm. reine Phycinsäure.

Zuckerartige Substanz des Protococcus.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Phycinsäure abgeschieden ist, trennt sich in der Wärme nach der Verflüchtigung des Alkohols in zwei Theile: der oben aufschwimmende enthält den unreinen Farbstoff, der andere wenig gefärbte Theil besitzt einen sehr süssen Geschmack.

Bei gelindem Verdampfen bilden sich in letzterem prismatische Krystalle, welche von einer Art schwärzlichgrüner Melasse eingehüllt sind. Durch Pressen zwischen Leinwand werden diese Krystalle zum Theil von Syrup befreit. Durch Waschen mit etwas kaltem Wasser und zwei oder dreimaliges Umkrystallisiren in Wasser erhält man vollkommen farblose, durchsichtige Krystalle des eigenthümlichen zuckerartigen Stoffes, welcher hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften sich sehr dem Mannit nähert und den ich *Phycit* nenne.

Physikalische und chemische Eigenschaften. Der Phycit

ist fest, krystallisirt sehr leicht in Prismen mit rechtwinkliger Basis, die an den Endkanten abgestumpft sind, so dass oft durch die Ausdehnung der modificirten Facetten wirkliche Oktaëder entstehen. Diese Krystalle sind leicht isolirt zu erhalten; sie sind vollkommen farblos, durchsichtig, mit sehr deutlichen Facetten versehen. Sie können sehr gross sein. Aus concentrirten Lösungen, die kaum ein Volumen von 20 C. C. einnehmen, bilden sich beim freiwilligen Verdunsten bei 20—30° Krystalle, die bis zu 1 Centimeter Länge oder Breite haben. Diese Art von Krystallisation zeigt keine mir bekannte Zuckerart. Indessen besitzt sie Dumas's Orcin, das sich durch seine schöne Krystallform und durch seinen zuckerartigen Geschmack auszeichnet.

Der Phycit hat ein spec. Gew. von 1,59. In Wasser, selbst in kaltem ist er leicht löslich, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus etwas verdünntem Alkohol krystallisirt er in kleinen rhombischen Oktaëdern. Sein Geschmack ist rein zuckerartig und sehr frisch. Das Erfrischende auf der Zunge erklärt sich leicht durch die Wärmeabsorption, welche sein schnelles Schmelzen bewirkt. Indessen macht er weniger süss als der Rohrzucker.

Er schmilzt ohngefähr bei 112° zu einer farblosen Flüssigkeit ohne Wasser abzugeben.

Im Momente des Festwerdens steigt das Thermometer stets einige Grade. Das Aufwallen beginnt gegen 160°, ohne dass eine sichtbare Veränderung eintritt.

Es zeigt sich alsdann ein eigenthümlicher Geruch, welchen weder der Mannit noch eine andere zuckerähnliche Substanz zeigt und den ich nur mit dem des etwas angebrannten Mehles vergleichen kann. Die Temperatur steigt allmählich und die Substanz zersetzt sich endlich vollständig, aber ohne Aufblähen. Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet er den Geruch des gebrannten Zuckers.

Der Phycit ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, und ist nicht gährungsfähig. Er verändert die Pflanzenfarben nicht, und wird nicht gefällt durch das basisch essigsaure Bleioxyd, wohl aber durch das ammoniakalisch gemachte.

Die Basen, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Ammoniak verändern

ihn selbst in der Siedehitze nur sehr schwierig, und geben keine den Saccharaten ähnliche Verbindungen.

Die meisten Säuren scheinen ihn ebenfalls nicht zu verändern. Schwefelsäure löst ihn ohne Mitwirkung von Wärme. Wenn man die Flüssigkeit mit Baryt sättigt, filtrirt und verdampft, so erhält man eine nicht alkalische Flüssigkeit welche krystallisirt und ein bitteres Barytsalz giebt.

Salpetersäure löst ihn schnell, zersetzt ihn beim Kochen unter Entwickelung reichlicher rother Dämpfe. Das Hauptproduct ist Oxalsäure.

Zusammensetzung. Der Phycit enthält keinen Stickstoff.

I. 0,359 Grm. Subst. lieferte 0,275 Grm. HO = H = 8,51
0,515 Grm. CO_2 = C = 39,14
O = 52,35
100,00

II. 0,5 Grm. Substanz lieferte 0,358 HO = H = 7,96
0,721 CO_2 = C = 39,32
O = 52,72
100,00

III. 0,340 Grm. Substanz lieferte 0,2518 HO = H = 8,23
0,484 CO_2 = C = 38,85
O = 52,92
100,00

Diesen Resultaten zufolge würde die Zusammensetzung des Phycits sein:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	8,23
Sauerstoff	52,67
	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ welche verlangt:

C	39,33
H	8,25
O	52,46
	100,00

Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften bildet der Phycit mit dem Mannit und der Dulcose einen Anhang zu den eigentlichen Zuckerarten.

Bereitung. Der Phycit wird erhalten, wenn man Protococcus mehrere Stunden mit reinem Wasser sieden lässt. Die

filtrirte und entfärbte Flüssigkeit wird bis zur Syrupsconsistenz verdampft; man versetzt sie mit Alkohol von 95° oder mit basisch essigsaurem Bleioxyd, um die gummiartigen Stoffe zu fällen; die Flüssigkeit scheidet beim langsamen Verdampfen Krystalle von Phycit ab. Dieses Verfahren ist einfacher als das früher angegebene, und giebt sofort farblose Krystalle.

Löslicher Farbstoff. Der lösliche Farbstoff, welcher die Phycitkrystalle einschliesst, scheint eine eigenthümliche, grüne Substanz zu sein; sie ist leicht löslich in Wasser, besitzt einen bitteren Geschmack und einen Geruch wie Süssholz.

Grüner in Wasser unlöslicher Farbstoff. Dieser in Alkohol und Aether lösliche Farbstoff ist nicht das Chlorophyll Pelletier's und Caventou's, dieses scheint ein heterogenes, festes, unschmelzbares, in heissem Wasser etwas lösliches, in Essigsäure leicht lösliches Harz zu sein. Er gehört auch nicht zu einer der von Berzelius angeführten Modificationen.

Die Schwierigkeit diesen nicht krystallisirbaren Stoff rein darzustellen, erlaubt mir nicht seine Eigenschaften zu bestimmen. Ich werde später auf diesen Stoff zurückkommen, und zugleich die Lücken ausfüllen, welche sich in der gegenwärtigen Arbeit noch finden.

III.

Ueber die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoesäure.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXIV. No.* 22, 850.)

Aus den Arbeiten Cahours ist es bekannt, dass, wenn das Phosphorsuperchlorid mit gewissen flüchtigen organischen Säuren, mit 2 oder 3 Aequivalenten Sauerstoff in Berührung gebracht wird, Phosphoroxychlorür, Chlorwasserstoffsäure und die Chlorüre der Radikale dieser Säuren gebildet werden.

Diese Reaction wird bei der Benzoesäure durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_7H_6O_2 + PCl_5 = C_7H_5O, Cl + HCl + POCl_3.$$

Einige im Laboratorium Gerhardt's unternommene Versuche, zur Darstellung des Salicylchlorürs, zeigten mir, dass die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Salicylsäure nicht so rein ist, wie bei den von Cahours untersuchten Säuren.

Sieht man von den secundären Producten der Reaction ab, so kann man sie durch dieselbe Gleichung ausdrücken, wie bei der Benzoesäure, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Product sich nicht unmittelbar in Chlorwasserstoffsäure und in Chlorsalicyl spaltet, und dass diese Spaltung indem sie weiter fortschreitet, nicht Chlorsalycyl, sondern die damit isomere einfach gechlorte Benzoesäure liefert.

Wenn man die Flüssigkeit, welche durch die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Salicylsäure erhalten wird, der Destillation unterwirft, so bemerkt man ein rasches Steigen der Temperatur; gegen Ende der Destillation bläht sich die Flüssigkeit auf, und hinterlässt als Rückstand eine sehr leichte Kohle.

Rektificirt man dieses Destillationsproduct, und sammelt nur das bei 200—250° übergehende, so erhält man eine ölartige, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen erstickenden Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit wird nur langsam durch kaltes Wasser zersetzt; kochendes Wasser verwandelt sie aber sofort in Chlorwasserstoffsäure und in einfach gechlorte Benzoesäure.

Die Schwierigkeit den ölartigen Körper rein zu erhalten, verhinderte mich ihn zu analysiren; indessen kann man ihn, in Folge der Art und Weise seiner Zersetzung, betrachten, als ein Chlorhydrat der einfach gechlorten Benzoesäure, von der Formel:

$$C_7H_5ClO_2, HCl.$$

Ich erinnere hier, dass Stenhouse schon die einfach gechlorte Benzoesäure erhalten hat, die aber mit mehrfach gechlorten Producten der Benzoesäure gemengt war.

Die reine einfach gechlorte Benzoesäure stellt schöne glänzende Nadeln dar, welche denen der Salicylsäure ähnlich sind, von welcher sie sich leicht unterscheidet, da sie nicht durch Eisenoxydsalze violett gefärbt wird. Sie unterscheidet sich auch in allen ihren Eigenschaften von dem ihr isomeren Chlorsalicyl Piria's.

Sie löst sich ziemlich reichlich in kochendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig wieder abgeschieden wird. Ihr Schmelzpunkt liegt einige Grade höher als der der Benzoesäure. Sie sublimirt ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab Resultate, welche mit der Formel

$$C_7H_5ClO_2$$

übereinstimmen.

Das Aequivalent der einfach gechlorten Benzoesäure wurde durch die Analyse des Sibersalzes festgestellt, welches enthält:

$$C_7H_4AgClO_2.$$

Dieses Salz bildet einen krystallinischen Niederschlag.

Das Barytsalz gab mir Verhältnisse, welche mit der Formel

$$C_7H_4BaClO_2$$

übereinstimmen.

IV.

Ueber die Zusammensetzung des Walraths.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Hr. Heintz hat der Berliner Akademie eine Arbeit über diesen Gegenstand vorgelegt. Ein Auszug der Abhandlung, welche ausführlich in Poggendorff's Annalen erscheint, ist folgender:

Der Walrath ist von Chevreul für eine Verbindung von Aethal ($C_{32}H_{33}O + HO$) mit Margarinsäure und Oleïnsäure gehalten worden. Später wiesen Dumas und Stass nach, dass bei Einwirkung von Kalihydrat auf Aethal bei einer Temperatur von 210—220° C. unter Wasserstoffgasentwickelung das Kalisalz einer Säure gebildet wird, welche sie Aethalsäure nannten, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{32}H_{31}O_3 + HO$ ausgedrückt werden und deren Schmelzpunkt bei 55° C. liegen sollte. Kurze Zeit darauf untersuchte Smith den Walrath, und glaubte dargethan zu haben, dass er nichts anderes sei als eine Verbindung dieser Aethalsäure mit Aethal. Die Arbeit des Hrn. Heintz weist nach, dass die Zusammensetzung des Walraths eine viel complicirtere ist, dass bei seiner Verseifung allerdings

Aethal, aber keine Aethalsäure, sondern ein Gemisch einer ganzen Reihe von Säuren entsteht, ja endlich, dass die Aethalsäure, d. h. eine chemisch reine Substanz von der Formel $C_{32}H_{31}O_3 + HO$ und dem Schmelzpunkt 55° C. gar nicht existirt.

Die Methode, welcher sich Hr. Heintz bei der Untersuchung des Walraths bediente, war in Kürze folgende. Ein Gewichtstheil festes trockenes kaustisches Kali, das rein von kohlensaurem Kali und andern Verunreinigungen war, wurde in vielem Alkohol gelöst und diese Lösung mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht käuflichen gereinigten Walraths gekocht, bis dieser aufgelöst war. Auf diese Weise geschah die Verseifung in kurzer Zeit. Die Lösung wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Chlorbaryum gefällt, und die Flüssigkeit noch warm filtrirt. Der Barytniederschlag wurde mit heissem Alkohol vollständig vom Aethal befreit. So wurde eine erste Portion von Barytsalzen erhalten. Die alkoholische Lösung lieferte noch eine zweite Portion, als der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt wurde. Dieses Barytsalz war im Aether nicht löslich. Eine dritte geringe Menge endlich wurde erhalten, als die ätherische Lösung verdunstet, das rückständige Aethal längere Zeit mit Salzsäure gekocht, die vom Baryt befreite fette Masse in Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich abscheidende Aethal ausgepresst, die abgepresste Flüssigkeit weiter verdunstet, das weiter abgeschiedene Aethal ausgepresst und die zuletzt übrig bleibende alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösund von essigsaurer Baryterde gefällt wurde. Das hier gewonnene Barytsalz konnte mit kaltem Alkohol gewaschen werden.

Es waren nun das abgepresste Aethal, die alkoholische Lösung, welche von dem letztgenannten Barytsalzn abgepresst war, endlich die drei Barytsalze zu untersuchen.

Das Aethal fand Herr Heintz, nachdem er es von einer geringen Menge nicht verseiften Cetins getrennt hatte, genau so zusammengesetzt, wie Dumas, nämlich gemäss der Formel $C_{32}H_{33}O + HO$.

In der alkoholischen Flüssigkeit aber, welche von dem letzterwähnten Barytniederschlage getrennt worden war, fand sich neben einer gewissen Menge Aethal ein eigener, sehr leicht schmelzbarer, sehr leicht in jedem Verhältniss in Alkohol löslicher, in Wasser nicht löslicher Stoff, der schwerlich rein von

Aethal war. Schon bei 10 — 12° C. ist dieser Körper flüssig. Er kann nur dadurch vom Aethal getrennt werden, dass man die alkoholische Lösung in die Kälte stellt und das sich in fester Gestalt Abscheidende abpresst. In der Lösung bleibt endlich dieser Körper, der durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung, der man während des Kochens allmählich Wasser zusetzt, von noch etwa vorhandenen geringen Mengen fetter Säuren befreit werden kann. Die Analysen dieser Substanz führten zu der Formel $C_{18}H_{18}O_2$.

Die fetten Säuren, welche aus den drei verschiedenen Barytsalzen dadurch erhalten wurden, dass jedes für sich mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde, hat Hr. Heintz nach der Methode untersucht, durch welche es ihm gelungen ist, die wahre Natur des Menschenfettes zu ermitteln, wie diess schon in einer früheren Sitzung mitgetheilt worden ist*). Er wendete zu den partiellen Fällungen aber nicht essigsaures Bleioxyd, sondern essigsaure Baryterde an. Da es jedoch möglich war, dass eine oder die andere dieser Säureportionen schon von gewissen Bestandtheilen der fetten Säuren frei sein möchten, wodurch ihre Reinigung erleichtert werden dürfte, so hat Hr. Heintz jede dieser Portionen besonders untersucht.

Die geringe Menge der fetten Säuren, welche zuletzt an Baryt gebunden abgeschieden worden waren, konnte nur benutzt werden, um nachzuweisen, dass darin eine geringe Menge Oelsäure, oder einer anderen in ihrem Hydrate weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthaltenden Säure, enthalten ist. Diese Säureportion war ein Gemisch geringer Mengen verschiedener Säuren.

Die zuerst von Aethal abgeschiedene Säureportion, welche die Hauptmasse der aus dem Walrath durch Verseifung gebildeten Säuren enthielt, wurde in wenig Alkohol kochend gelöst. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Säuren wurden durch eine kräftige Presse abgepresst und diess mehrmals wiederholt, um die etwa vorhandene Oelsäure ganz zu entfernen. Die so erhaltene feste Säure wurde durch partielle Fällung mit essigsaurer Baryterde aus der alkoholischen Lösung in verschiedene Portionen gesondert. Die zuerst an Baryterde gebunden nieder-

*) Diese Berichte, Jahrgang 1851. S. 484.

fallende Säureportion enthielt eine Säure, die durch Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 64° C. erhielt. Wahrscheinlich enthielt diese Portion Stearophansäure, die jedoch nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte, weil sie in zu geringer Menge vorhanden war.

Die folgende Portion gab durch Umkrystallisiren eine bedeutende Menge reiner *Margarinsäure*, die an allen Eigenschaften und an der Zusammensetzung als solche erkannt wurde.

Die dritte Portion lieferte, gleichfalls nach anhaltendem Umkrystallisiren, vollkommen reine *Palmitinsäure*.

Aus der vierten Portion konnte durch blosses Umkrystallisiren keine reine Säure mehr gewonnen werden. Herr Heintz vereinigte sie daher mit der durch das Auspressen der erkalteten alkoholischen Lösung der fetten Säure abgeschiedenen Säureportion, nachdem diese in Bleisalz verwandelt und dieses durch Extraction mit Aether vom ölsauren Bleioxyd getrennt worden war. Es zeigte sich, dass der Aether zwar nicht reines ölsaures Bleioxyd auszog, aber jedenfalls die Verbindung einer Säure, deren Hydrat weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthält, die freilich noch mit den Bleisalzen andrer fetter Säuren gemischt war. Ausserdem löste der Aether eine indifferente, in Alkohol, selbst kochendem, nur schwer lösliche, butterartige Substanz, deren Analyse zu der Formel $C_8H_{26}O_4$ führte. Sie war ohne Zweifel nicht ganz rein.

Aus dem im Alkohol leichter löslichen Theile der fetten Säuren des Walraths gelang es Herrn Heintz zwei Säuren abzuscheiden:

Myristinsäure, die bei 44,5° C. schmilzt und aus $C_{28}H_{27}O_3 + HO$ besteht, und

Cocinsäure, die bei 34,5° C. schmilzt und aus $C_{26}H_{25}O_3 + HO$ besteht. Letztere erhält man am besten rein, wenn man die am schwersten mit Baryt verbunden niederfallenden, um 33° C. schmelzenden Säureportionen in das Magnesiasalz umwandelt, indem man sie in wenig Alkohol unter Zusatz von Ammoniak löst und mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurer Magnesia fällt. Die cocinsaure Magnesia bleibt im Alkohol gelöst. Die daraus dargestellte fette Säure kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Endlich der Theil der Barytsalze, welcher durch Aether vom

Aethal getrennt war, lieferte eine bei 33,5° C. schmelzende Säure. Durch Umkrystallisiren stieg aber der Schmelzpunkt bis 59° C. Die so gewonnene Säure erstarrte ganz ähnlich, wie die Margarinsäure. Ohne Zweifel enthielt sie diese Säure neben geringen Mengen anderer Säuren. Die alkoholischen Lösungen, von welchen diese Säure getrennt war, wurden mit Ammoniak gesättigt und mit essigsaurem Bleioxyd, das in Alkohol gelöst war, gefällt. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen und mit Aether erschöpft, um die Oelsäure zu entfernen. In der That fand sich, dass die in dem gelösten Bleisalz enthaltene Säure weniger Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome enthielt. Sie war als ein Gemenge von Oelsäure oder einer ihr analog zusammengesetzten fetten Säure mit andern fetten Säuren zu betrachten. Die aus dem in Aether unlöslichen Bleisalze wieder abgeschiedene Säure enthielt neben geringen Mengen Margarinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure eine fünfte Säure, die Herr Heintz *Cetinsäure* nennt. Sie wurde dadurch erhalten, dass durch partielle Fällung mit einer nur geringen Menge essigsaurer Baryterde die Margarinsäure und Palmitinsäure abgeschieden wurden. Die in der Alkohollösung gebliebene Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurer Talkerde versetzt. Die Flüssigkeit wurde vom Niederschlage getrennt, aus letzterem die Säure wieder abgeschieden und diese noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Die nun von der Magnesia wieder abgeschiedene Säure wurde endlich umkrystallisirt, bis ihr Schmelzpunkt constant blieb.

Diese Säure, die Cetinsäure, schmilzt bei 53,5° C.; erstarrt in concentrisch gruppirten, perlmutterartig glänzenden Blättchen und besteht aus $C_{36}H_{29}O_3 + HO$.

Nach dieser Untersuchung besteht der Walrath aus den Verbindungen des Aethals oder Cetyloxyds mit Margarinsäure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure, Cocinsäure. Herr Heintz nennt diese Verbindungen:

1) Margäthal = margarinsaures Cetyloxyd $C_{34}H_{33}O_3 + C_{32}H_{33}O$
2) Palmäthal = palmitins. Cetyloxyd $C_{32}H_{31}O_3 + C_{32}H_{33}O$
3) Cetäthal = cetins. Cetyloxyd $C_{30}H_{29}O_3 + C_{32}H_{33}O$
4) Myristäthal = myristins. Cetyloxyd $C_{28}H_{27}O_3 + C_{32}H_{33}O$
5) Cocäthal = cocins. Cetyloxyd $C_{26}H_{25}O_3 + C_{32}H_{33}O$

Ausserdem scheint eine geringe Menge Oelsäure unter den Verseifungsproducten des Walraths zu sein. Gleichzeitig ist aber auch etwas Glycerin darin, ohne Zweifel von dem Oele herrührend, aus dem der Walrath herauskrystallisirt war. Die wahrscheinlich vorhandene Oelsäure ist daher wohl als Olein dem Walrath beigemengt. Die beiden indifferenten Stoffe, welche Herr Heintz in den Verseifungsproducten des Walraths neben dem Aethal fand, sind vielleicht auch mit den gefundenen Säuren verbunden darin enthalten. Von dem in Alkohol so sehr leicht löslichen, der deshalb durch kalten Alkohol aus dem Walrath müsste ausgezogen werden können, ist diess gewiss, da derselbe sich eben dadurch nicht ausziehen lässt. Von dem andern ist es zweifelhaft. Beide Körper bilden sich aber nur in so geringer Menge aus dem Walrath, dass sie als unwesentliche Bestandtheile desselben zu betrachten sind. Sie sind vielleicht Producte der durch die Respiration eingeleiteten Oxydation des Aethals.

Merkwürdig ist, dass durch Verseifung des Walraths eine ganze Reihe der fetten Säuren ohne Auslassung eines Gliedes gebildet wird. Es ist wahrscheinlich, dass diese Reihe sechs Glieder, von der Stearophansäure bis zur Cocinsäure, umfasst. Wahrscheinlich bildet sich zunächst stets die an Kohlenstoff reichste Verbindung, welche durch den allmählichen Einfluss des durch die Respiration in den Organismus der Cetaceen eingeführten Sauerstoffs unter Kohlensäure- und Wasserbildung in die anderen Glieder dieser Reihe übergeführt wird, ähnlich wie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure und auf Proteïnsubstanzen eine grosse Zahl der Säuren derselben Reihe entsteht, welche jedoch freilich bei dem energischeren Oxydationsprocess schon mehr Kohlenstoff und Wasserstoff verloren haben.

Endlich ist es Herrn Heintz gelungen, nachzuweisen, dass die durch Einwirkung von Kalikalk auf Aethal bei 210—220° C. entstehende Säure eine Mischung mehrerer Säuren ist, in der die Palmitinsäure ohne Zweifel den Hauptbestandtheil ausmacht. Denn durch zweimalige partielle Fällung der sogenannten Aethalsäure mit essigsaurem Baryt erhielt Hr. Heintz eine bei 61,3° C. schmelzende, sich der Palmitinsäure ganz ähnlich verhaltende Säure. Herr Heintz behält sich vor, die Producte der Einwirkung des Kalikalks auf das Aethal noch genauer zu studiren.

IV.

Ueber die flüssige socotrinische Aloe.

Von

Jonathan Pereira.

(*Journ. de pharm. et de chim. Juin* 1852. 448.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die in England eingeführte Aloe hinsichtlich der Consistenz beträchtlich variirt, und dass sie bisweilen in sehr weichem Zustande vorkommt. Häufig findet man das Innere einer Masse dieser Aloesorte ganz weich, während das Aeussere hart und fest ist.

In der dritten Auflage meiner *Eléments de matière médicale* habe ich kurz eine halbflüssige Socotrinaloe beschrieben, die die Farbe des Palmöls und einen sehr starken Geruch besitzt. Damals konnte ich sie nicht genauer untersuchen; in der neuern Zeit ist aber viel davon eingeführt worden, dass ich sie von Neuem untersuchen konnte; da sie der rohe oder nicht gekochte Saft der Pflanze zu sein scheint, so schlage ich vor, sie, zur Unterscheidung von der gewöhnlichen socotrinischen Aloe, mit dem Namen des *Saftes der socotrinischen Aloe* zu bezeichnen.

Die Herren Horner, Besitzer der ganzen, gegenwärtig eingeführten Masse, theilten mir mit, dass dieser Saft von den am rothen Meere wohnenden Arabern gekauft worden sei, nach deren Aussage er der reine, nicht gekochte, noch unveränderte Saft der Aloe ist. Er ist auf dem Wege über Madras in sechs Centimeter enthaltenden Tonnen gekommen. Der Inhalt einiger Tonnen hatte während der Reise eine Zersetzung erlitten.

Diese Aloe hat die Consistenz eines flüssigen Honigs; sie ist dunkelorangegelb und besitzt einen ähnlichen, aber viel stärkeren Geruch, als die socotrinische Aloe. In der Ruhe trennt sie sich in zwei Theile; der untere Theil ist blässer, undurchsichtig, fein körnig; der obere Theil ist dunkler, flüssig und undurchsichtig und bildet nur den kleinsten Theil der Gesammtmasse.

Der körnige Theil besteht unterm Mikroskop betrachtet aus unzähligen prismatischen Krystallen. Bei 55° C. schmelzen diese Krystalle oder lösen sich und der Saft wird dunkelroth und

durchsichtig. Die wiedererkaltete Flüssigkeit behält ihre Durchsichtigkeit und scheidet keine Krystalle aus. Die verdampfte halbflüssige Aloe liefert ein festes und durchsichtiges Extract, welches alle Eigenschaften der besten socotrinischen Aloe besitzt und keine Spur krystallinischer Structur zeigt. Jacob Bell fand, dass 14 Pfd. dieser Aloe 8 Pfd. 12 Unzen festes Extract oder 62,5 p. C. lieferten.

Wird die halbflüssige Aloe mit kaltem Wasser vermischt, so löst sie sich nicht und wird undurchsichtiger; in der Wärme löst sich aber das Ganze und bildet eine durchsichtige, schön rothe Flüssigkeit. Die Auflösung trübt sich beim Erkalten und bildet einen gelben undurchsichtigen Niederschlag, welcher die amorphe Form des krystallinischen Stoffes ist. Dieser Niederschlag scheidet sich allmählich aus der Flüssigkeit ab und vereinigt sich zu einer harzartigen Masse, zu dem sogenannten *Aloeharz*.

Wenn die halbflüssige Aloe mit rectificirtem Alkohol geschüttelt wird, so schlagen sich aus der Mischung schnell zahlreiche gelbe Krystalle nieder. Dasselbe geschieht, wenn der Saft mit einer Mischung aus gleichen Theilen rectificirtem Weingeist und Wasser verdünnt wird.

Der krystallinische Körper der socotrinischen Aloe scheint das von F. und H. Smith in Edinburg und von Stenhouse beschriebene Aloin zu sein. Stenhouse, dem ich eine Probe gesandt hatte, zweifelt in Folge einiger vorläufigen Versuche nicht, dass dieser Körper mit dem aus der Barbados-Aloe erhaltenen identisch ist. Bei der Vergleichung des Aloins der socotrinischen Aloe mit einer schönen Probe Aloin, welche ich dem Herrn Smith verdanke, fand ich, dass es nur in kleinern und mehr zugespitzten Krystallen vorkommt.

Durch das Austrocknen werden die Krystalle der Socotrin-Aloe sehr zerbrechlich, sie werden dann sehr klein und fast pulverförmig. Eben so wie das Aloin Smith's besitzen diese Krystalle eine sehr deutliche doppelte Strahlenbrechung, depolarisiren das Licht und haben unterm polarisirenden Mikroskope ein schönes Ansehen.

Die Tinctur, welche die halbflüssige Aloe mit rectificirtem oder verdünntem Weingeist bildet, und von der der krystallini-

sche Absatz getrennt worden ist, liefert bei der Destillation eine geistige Flüssigkeit, die den characteristischen Geruch des Saftes besitzt. Die verdampfte Flüssigkeit liefert ein harzförmiges Extract (roth durchsichtig.)

In der ersten Ausgabe meiner *Éléments de matière médicale* zeigte ich, dass man bei der Digestion der Leberaloe mit rectificirtem Weingeist einen gelblichen, körnigen Absatz erhält, welcher in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, leicht löslich aber in Aetzkali ist. Dieser körnige Absatz ist identisch mit dem der Socotrinaloe.

Unterm Mikroskope zeigt er gleichfalls sehr kleine prismatische Krystalle, welche das Licht depolarisiren. Ich glaube, dass man hieraus schliessen kann, dass die Leberaloe ohne künstliche Wärme dargestellt worden ist, und dass ihre Undurchsichtigkeit von der Gegenwart kleiner Aloinkrystalle herrührt. Wenn die Socotrinaloe mit rectificirtem Weingeist digerirt wird, bildet sich ebenfalls ein unlöslicher Theil, dessen Farbe aber, anstatt gelb, dunkelbraun ist. Dieser unlösliche Theil enthält unterm Mikroskope betrachtet ebenfalls depolarisirende Krystalle. Die künstliche Socotrinaloe, durch Verdampfen des halbflüssigen Saftes bereitet, liefert bei der Digestion mit Weingeist auch einen unlöslichen, dunkelbraunen Absatz. Ich glaube daher, dass die Socotrinaloe sich dadurch von der Leberaloe unterscheidet, dass sie mit Hülfe künstlicher Wärme concentrirt worden ist. Diese Folgerung wird dadurch bestärkt, dass die Leberaloe nach dem Schmelzen die Durchsichtigkeit der Socotrinaloe erlangt. Der oben aufschwimmende, helle Theil der halbflüssigen Aloe, von welchem alle Krystalle getrennt worden sind, kann ebenfalls durch Verdampfen ein der Socotrinaloe ähnliches Extract erzeugen.

Ich habe seit langer Zeit vermuthet, dass die Leberaloe und die Socotrinaloe aus denselben Pflanzen dargestellt würden und in der ersten Ausgabe meiner *Matière médicale* bemerkte ich, dass die Aehnlichkeit des Geruches beider Säuren zu dem Gedanken führe, dass sie von der nämlichen Pflanze erhalten würden. Uebrigens finden sich beide Sorten bisweilen vermischt, die Socotrinaloe bildet alsdann Adern in der Leberaloe. Diese Mischung der beiden Sorten lässt sich so erklären, dass das

Festwerden des hellen Theils des Saftes die Socotrinaloe erzeugt hat, während der undurchsichtige Theil die Leberaloe lieferte.

VI.

Ueber die antimonsauren Salze.

Herr H. Rose berichtet in der Berliner Akademie über eine Arbeit des Hrn. L. Hefter, diesen Gegenstand betreffend:

Die Resultate dieser mühsamen und mit Genauigkeit in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeit sind zum Theil sehr auffallend und unerwartet. Der Verfasser hat gefunden, dass in den antimonsauren Alkalien der Sauerstoff der Base zu der der Säure sich nur dann wie 1 : 5 verhält, wenn man dieselben in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas oder von kohlensaurem Ammoniak geglüht und darauf mit Wasser behandelt hat, welches etwas kohlensaures Alkali auszieht. Sonst enthält selbst das krystallinische antimonsaure Natron, welches durch Fällung einer Auflösung von antimonsaurem Kali vermittelst eines Natronsalzes erhalten worden ist, Natron im Ueberschuss, an Wasser gebunden, so dass in diesem Salze der Sauerstoff des Natrons zu dem der Antimonsäure sich wie 1 : 4,6 verhält. Beim Glühen verliert es seinen Wassergehalt nicht vollständig, indem dieser Ueberschuss des Natrons das Wasser behält, und es gegen Kohlensäure austauscht, wenn diese ihm beim Glühen dargeboten wird. Etwas Aehnliches findet beim antimonsauren Kali statt, und bei allen andern untersuchten antimonsauren Salzen, von denen mehrere in einem deutlich krystallisirten Zustande darzustellen Herrn Hefter gelungen ist. Namentlich sind die Krystalle der Salze der Antimonsäure mit der Magnesia, mit dem Kobaltoxyd und mit dem Nickeloxyd, welche unter einander isomorph sind, deutlich krystallisirt erhalten worden. Sie bestehen aus regulären sechsseitigen Prismen mit gradangesetzter Endfläche. In allen untersuchten antimonsauren Salzen ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Antimonsäure wie 1 : 4,6; sie enthalten daher alle etwas überschüssige Base, welche an Wasser gebunden ist, so dass diese Verbindungen als Salze zu

betrachten sind, welche zwei Säuren, Antimonsäure und Wasser, enthalten. Ausserdem enthält das antimonsaure Salz noch Krystallwasser; in den krystallisirten Salzen beträgt dasselbe gewöhnlich 12 Atome; werden dieselben Salze im amorphen Zustande dargestellt, so haben sie gewöhnlich nur 6 Atome Wasser. Die Zusammensetzung für erstere kann man am besten durch folgende Formel: $\dot{R}\dot{H} + 12(\dot{R}\ddot{S}\ddot{b} + 12\dot{H})$ ausgedrückt werden. Erhitzt man sie bis zu 100° C., so verlieren sie 8 Atome Wasser, bei 200° C. 10 Atome und bei 300° C. 11 Atome. In den bis zu 300° C. erhitzten antimonsauren Salzen kann man daher gegen ein Atom Antimonsäure 2 Atome Base annehmen, von denen das eine Wasser ist, und in den bis 200° C. erhitzten 3 Atome Base, wovon 2 aus Wasser bestehen.

VII.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzteren.

Von

Rammelsberg.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Der Humit, welcher in den Höhlungen der Kalksteinblöcke in dem Tuff der Somma vorkommt, und zuerst im J. 1812 von Bournon unterschieden wurde, ist krystallographisch von Phillips, G. Rose, Marignac und vorzüglich von Scacchi untersucht worden.

Ganz besonders hat Scacchi's Arbeit die merkwürdigen Verhältnisse dargethan, welche das Krystallsystem dieses Minerals auszeichnen. Zugleich weist ihr Verfasser durch neue Messungen an Olivinkrystallen mit Bestimmtheit nach, ***dass Olivin und Humit isomorph sind.***

Die chemische Natur des Humits ist aber bis jetzt noch nicht mit voller Sicherheit bekannt gewesen, denn obwohl

Marignac aus seinen Versuchen den Schluss gezogen hat, dass der Humit identisch sei mit dem *Chondrodit*, so waren diese Versuche doch nicht vollständig beweisend, da eine genaue Bestimmung der Kieselsäure fehlte, und die Quantität des Fluors gar nicht ermittelt worden war.

Der nähere Anlass zu der nachfolgenden Untersuchung wurde dem Verfasser gegeben, als Prof. Scacchi in Neapel ihm durch Vermittlung des Herrn G. Rose das Material zu einer vollständigen chemischen Analyse mittheilte. Es sind die Resultate derselben, mit Hinzufügung neuer Analysen vom Chondrodit, nebst einigen Bemerkungon über das Verhältniss der Krystallform zur Mischung von Olivin, Humit und Chondrodit, und die wahrscheinliche Ursache ihrer Isomorphie, welche der Verfasser nun der Akademie vorlegt.

Krystallform des Humits, Chondrodits und Olivins.

Die Krystalle des *Olivins* sind bereits vor längerer Zeit von Herrn G. Rose sehr genau untersucht worden.*) Es möchte zweckmässig sein, die von Scacchi angenommene Bezeichnung der Achsen und Flächen in die von dem Ersteren gebrauchte zu verwandeln, d. h. hier wie bei dem Humit Scacchi's Achsen A und C mit c und a zu vertauschen, und den Werth von a halb so gross zu nehmen, als jener gethan hat.

Das Achsenverhältniss a : b : c ist alsdann:

nach G. Rose = 0,46454 : 1 : 0,5868
„ Scacchi = 0,4613 : 1 : 0,57855
und 0,46755 : 1 : 0,5866

Eine den drei Humittypen gemeinsame Grundform würde

0,46287 : 1 : 0,58223

haben, so dass die Isomorphie beider Substanzen unzweifelhaft ist, wenn auch die Entwicklung ihrer Formen bemerkenswerthe Verschiedenheiten darbietet.

Scacchi hat bekanntlich zu zeigen gesucht, dass gewisse Flächen des Humits sich nur an gewissen Krystallen finden, an andern nicht, und seine zahlreichen Beobachtungen haben ihn veranlasst, drei Gruppen oder Typen zu unterscheiden. In jedem Typus hat er ein Rhombenoktaeder zur Grundform ge-

*) Pogg. Ann. Bd. IV. S, 173.

wählt, welches zu den übrigen Formen der Gruppe in einer ganz einfachen Beziehung steht, und dabei hat sich der merkwürdige Umstand ergeben, dass diese drei Grundformen in dem Verhältniss der Achsen a und b übereinstimmen, c hingegen bei ihnen die Progression 5 : 7 : 9 bildet. Eine allen gemeinsame Grundform von dem oben angeführten Achsenverhältniss nöthigt zur Annahme minder einfacher Werthe für viele Flächen, welche der Verf. in seiner Arbeit zufolge der oben angedeuteten veränderten Stellung der Krystalle berechnet hat. Er glaubt, dass es für jetzt noch besser sei, bei der Annahme *einer* Grundform zu bleiben, und wagt es nicht, manche Coëfficienten in nahe liegende einfachere zu ändern, weil Scacchi's vieljährige Beobachtungen, und die gute Uebereinstimmung derselben mit der Rechnung dem entgegenstehen, und überhaupt, wie er demnächst zeigen wird, jene drei krystallographischen Typen auch zugleich einen dreifachen chemischen Unterschied der Krystalle im Gefolge haben.

Nachdem es dem Verf. gelungen war, zu beweisen, dass der *Chondrodit* in chemischer Beziehung gleichsam ein vierter Humittypus sei, musste es wichtig sein, seine Krystallform zu kennen, die ohne Zweifel dasselbe Resultat gegeben hätte. Die einzige Beschreibung eines Chondroditkrystalls von Orange-County, New York, welche Dana gegeben hat*), verbreitet jedoch hierüber kein Licht. Der Krystall soll zwei- und eingliedrig sein, die mitgetheilten approximativen Messungen lassen, auch wenn man den zwei- und eingliedrigen Habitus auf Rechnung von Partialformen von Rhombenoktaedern setzt, wie sie beim Humit vorkommen, keine sichere Zurückführung der Flächen auf die des Humits zu.

Zusammensetzung des Chondrodits.

Der Verf. hat sich schon früher mit der Analyse dieses Minerals beschäftigt, und diese Versuche jetzt wiederholt, theils weil das Atomgewicht der Talkerde (= 250) inzwischen verändert wurde, theils die Methode der Fluorbestimmung durch H. Rose eine grössere Schärfe erhalten hat. Indessen waren

*) *System of Mineralogy, III. Edition, p.* 280.

die Resultate wenig abweichend, und er setzt daher als Mittel von fünf Analysen des nordamerikanischen Chondrodits:

Kieselsäure	33,52
Talkerde	56,30
Eisenoxyd	2,96
Fluor	7,46
	100,24

So lange man in einer derartigen Verbindung ein Silikat und ein Fluorür annimmt, sind zwei Ausdrücke für den Chondrodit möglich. Er ist nämlich entweder eine Verbindung von 1 At. neutralem Fluormagnesium mit 2 At. drittel kieselsaurer Talkerde, $MgFl + 2\dot{M}g_3\ddot{S}i$, oder er enthält 1 At. Talkerde mehr, und das Fluorür ist ein basisches, $MgFl + \dot{M}g$.

Beide Formeln entsprechen aber den Zahlen der Analyse nicht in dem Grade, als man verlangen darf. Bei Annahme der ersten bleibt, wenn man die Menge des Fluormagnesiums berechnet hat, für das Silikat der Sauerstoff in Säure und Basis = 17,42 : 19,98, statt dass er gleich sein sollte. Nimmt man die zweite Formel an, und legt dem Fluormagnesium noch 1 At. Talkerde hinzu, so wird zwar im Silikat jenes Sauerstoffverhältniss = 17,42 : 16,79, d. h. nahe = 1 : 1, allein dann verhalten sich die Magnesiumäquivalente im Fluor und Silikat nicht = 1 : 3, sondern = 1 : 2,63.

Der Verf. verwirft in Folge dessen beide Formeln, und schlägt für den Chondrodit dieselbe Constitution vor, die er schon früher für fluorhaltige Silikate, wie Topas, Glimmer, Apophyllit als annehmbar bezeichnet hat, wonach das Fluor mit allen elektropositiven Elementen verbunden und das Fluorür als Vertreter einer analog zusammengesetzten Sauerstoffverbindung gedacht wird.

Alsdann ist der Chondrodit ein basisches Silikat mit 4 At. Basis, $\dot{M}g_4\ddot{S}i$, mit dem die analoge Fluorverbindung $4MgFl + SiFl_3$ als isomorpher Mischungstheil verbunden ist. Die Analysen ergeben, dass die Aeq. von Fluor und Sauerstoff sich = 1 : 12 verhalten, so dass die Formel des Chondrodits

$$(4MgFl + SiFl_2) + 12\dot{M}g_4\ddot{S}i$$

sein würde.

Zusammensetzung des Humits.

Die Analyse der drei Typen war der des Chondrodits gleich, da beide Substanzen dieselben Reactionen, z. B. gleiches Verhalten gegen Säuren zeigen. Das Folgende sind die Mittel der erhaltenen Werthe.

	III. Typ.	I. Typ.	II. Typ.
Kieselsäure	36,67	34,80	33,26
Thonerde	—	—	1,06
Talkerde	56,83	60,08	57,92
Kalkerde	—	—	0,74
Eisenoxydul	1,67	2,40	2,30
Fluor	2,61	3,47	5,04
	97,78	100,75	100,32

Die drei Typen unterscheiden sich mithin durch den Gehalt an Fluor, dessen steigende Menge mit einer Abnahme der Kieselsäure verbunden, worin der Verf. eine Stütze für seine Ansicht von der Constitution dieser Mineralien erblickt.

Auch bei den Humittypen herrscht, gleichwie beim Chondrodit, das Sauerstoffverhältniss von Säure und Basis = 3 : 4, der Humit enthält mithin hauptsächlich dasselbe Silikat $\dot{M}g_4\ddot{S}i$, wie der Chondrodit, und die drei Typen unterscheiden sich untereinander und von jenem nur durch die Menge des isomorphen Fluorürs. Mit Hülfe einer geringen Correction des gefundenen Fluorgehalts gelangt der Verfasser zu der allen gemeinsamen Formel

$$(4MgFl + SiFl_3) + n\dot{M}g_4\ddot{S}i,$$

wo n im Chondrodit = 12
„ Humit, II. Typ. = 18
„ „ I. = 27
„ „ III. = 36

ist. Der Fluorgehalt dieser Reihe bildet daher die Progression 9 : 6 : 4 : 3.

Es sind daher die drei Humittypen krystallographisch und chemisch begründet, d. h. die Menge des Fluorürs hat auf die Krystallform der isomorphen Mischung einen erkennbaren Einfluss; mit ihrer Menge vergrössert sich die Achse a, während c kleiner wird.

	Fluor.	Achse a.	Achse c.
III. Typ.	2,61	0,46260	0,58256
I. „	3,47	0,46287	0,58234
II. „	5,04	0,46315	0,58178

Isomorphie des Humits und Olivins.

Die Isomorphie von zwei verschiedenen Sättigungsstufen derselben Basis und Säure, d. h. hier von $\dot{M}g_3\ddot{S}i$ und $\dot{M}g_4\ddot{S}i$, wie sie mehrfach, z. B. bei den Turmalinen, bei Augit und Hornblende vorkommt, reiht sich den zahlreichen Fällen an, wo gleiche Form mit nicht analoger Zusammensetzung vereinigt ist.

Der Verf. ist der Ansicht, dass eine solche Isomorphie von einer bestimmten Beziehung der Atomvolume begleitet ist, die in dem vorliegenden Falle zur Gleichheit wird. Das Atg. von $\dot{M}g_4\ddot{S}i$ ist = 1577,3, das spec. Gew. des Humits im Mittel = 3,2, das Atomvolumen mithin (da das Fluorür keinen bemerkenswerthen Einfluss hat) = 493.

Das Atg. des krystallisirten Olivins, welcher 1 At. Eisenoxydul gegen 5 At. Talkerde enthält, ist 1427,6, sein sp. Gew. = 3,44, sein Atomvol. = 415.

Durch Division dieser Atomvolume durch die Atomenanzahl der Elemente ergeben sich als reducirte Atomvolume

für Humit 41,08,
„ Olivin 41,50,

welche als gleich betrachtet werden dürfen.

Die Isomorphie von Humit und Olivin gewinnt noch dadurch an Interesse, dass es auch fluorhaltige Olivine giebt, wie A. Erdmann zuerst an dem Olivin von Elfdalen und Tunaberg gefunden hat. Der Verf. bemühte sich vergeblich, in einem basaltischen Olivin Fluor nachzuweisen.

VIII.

Ueber neue arsenigsaure Salze.

Von

Girard.

(*Compt. rend. XXXIV,* 918.)

Wenn man gewöhnliches arsenigsaures Kali ($2KO, AsO_3$) in ein Kobalt-, Nickel- oder Silbersalz giesst, so ist der Nieder-

schlag zweibasisch, wie das zur Fällung angewendete Salz und hat zur Formel ($2MO$, AsO_3).

Anders verhält es sich bei Gegenwart ammoniakalischer Salze. Die arsenigsauren Verbindungen, welche in diesem Falle entstehen, unterscheiden sich wesentlich von den gewöhnlichen arsenigsauren, sie sind anderthalbbasisch ($3MO$, $2AsO_3$) und bei der Fällung findet reichliche Ammoniakentwicklung statt.

Giesst man zu Nickelchlorür, in einem grossen Ueberschusse von Chlorwasserstoff-Ammoniak gelöst, rasch arsenigsaures Kali, so färbt sich anfangs die Lösung blau, ohne einen Niederschlag zu geben; es entwickelt sich Ammoniak, bald darauf trübt sich die Flüssigkeit und es bildet sich ein weisser, etwas grünlicher Niederschlag, welcher Wasser, arsenige Säure und Nickeloxyd enthält.

Zur Analyse dieses Salzes wurden mehrere Methoden angewendet. Das Salz wurde zu Anfang mit Zink und Salpetersäure, um auf diese Weise das Arsenik vollständig zu trennen, bis zum Kochen erhitzt, nach dem Verfahren von Levol, und in der filtrirten Flüssigkeit das Nickel durch Kali gefällt. Die arsenige Säure wurde besonders bestimmt, indem ich, nach der von Bussy angegebenen Methode, das arsenigsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure löste und eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali hineingoss.

Später wendete ich die folgende Methode an, welche bei Verbindungen von Arsenik und in Ammoniak löslichen Metallen gebraucht werden kann. Nachdem das Salz mit Salpetersäure so lange im Sieden erhalten worden war, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten, sättigte ich die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, löste den Niederschlag wieder auf und versetzte die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum; das Arsenik wurde vollständig als arseniksaurer Baryt gefällt.

In der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit bestimmte ich hierauf das Nickel als Schwefelnickel, das in Salpetersäure gelöst und durch Kali gefällt wurde.

Eine grosse Zahl von Analysen ergab mir im Mittel:

Nickeloxyd	36,4,
Arsenige Säure	63,6,

entsprechend der Formel $3NiO$, $2AsO_3$, welche verlangt:

Nickeloxyd 36,2,
Arsenige Säure 63,7.

Der Niederschlag, bei 110° getrocknet, verlor 10,3 p. C. Aq., entsprechend 4 Aeq. Demnach ist seine Formel

$$3NiO, 2AsO_3 + HO.$$

Diess Salz ist grünlich-weiss; an der Luft erhitzt verliert es anfangs sein Wasser und wird etwas dunkler grün, hierauf sublimirt arsenige Säure und es bleibt als Rückstand ein gelbes Pulver, welches nicht schmilzt. Dieser Körper enthält noch Arsenik und entfärbt übermangansaures Kali nicht mehr; er zeigt alle Eigenschaften des arseniksauren Nickeloxyds, und die durch Erhitzen verflüchtigte arsenige Säure entspricht genau 1 Aeq. arseniger Säure weniger 2 Aeq. Sauerstoff, welche zur Umwandlung der arsenigen Säure in Arseniksäure nothwendig sind,

$$3NiO, 2AsO_3 + O_2 = 3NiO, AsO_5 + AsO_3.$$

Das Verhalten dieses Salzes beim Erhitzen unterscheidet es von dem gewöhnlichen arsenigsauren Salze, welches schwarz wird.

Salpetersäure zersetzt es und führt es in arseniksaures Salz über. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es in arsenige Säure und Nickelchlorür, welches man krystallinisch erhalten kann durch Concentration der Lösung; es löst sich in Ammoniak und giebt eine violette Lösung. Kaustisches Kali zersetzt es in der Hitze und schlägt schwarzes Nickeloxyd nieder.

Kobaltchlorür giebt auf dieselbe Weise eine reichliche Entwicklung von Ammoniak und einen schwach rosenrothen, viel helleren Niederschlag, als das gewöhnliche arsenigsaure Salz, während ein Theil des Kobalts in Ammoniak gelöst bleibt.

Auf dieselbe Weise analysirt, wie das Nickelsalz, gab dasselbe:

Kobaltoxyd 36,2
Arsenige Säure 63,2,

entsprechend der Formel $3CoO, 2AsO_3$, welche verlangt

Kobaltoxyd 36,2
Arsenige Säure 63,7.

Das Salz enthält ausserdem 10,3 p. C. Aq., entsprechend 4 Aeq. Seine Formel ist somit

$$3CoO, 2AsO_3 + 4HO.$$

Dieses Salz ist, frisch gefällt, schwach rosenroth, im dichteren Zustande dunkler; es ist löslich in Ammoniak und giebt eine blaue Lösung. Beim Erhitzen verliert es anfangs sein Wasser und färbt sich dunkler, hierauf zersetzt es sich, indem arsenige Säure sublimirt und hinterlässt einen schön blauen Körper als Rückstand, welcher schmilzt und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Kaustisches Kali zersetzt es in der Hitze unter Ausscheidung von blauem Kobaltoxyd. Salpetersäure löst es, unter Verwandlung in arseniksaures Salz. Salzsäure zersetzt es gleichfalls.

Salpetersaures Silberoxyd mit einem grössen Ueberschuss von salpetersaurem Ammoniak giebt, wenn man tropfenweis arsenigsaures Kali hinzusetzt, eine Ammoniakentwicklung und einen vollkommen weissen Niederschlag von anderthalbbasischem arsenigsaurem Silberoxyd,

Um dieses zu analysiren, löste ich es in Salpetersäure und führte es in arsenigsaures Salz über, fällte das Silber durch Salzsäure und in der filtrirten, mit Ammoniak gesättigten Lösung durch Chlorbaryum das Arsenik als arseniksauren Baryt. Auf diese Weise erhielt ich:

Arsenige Säure	36,4,
Silberoxyd	63,2.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $2AsO_3$, $3AgO$, welche erfordert:

Arsenige Säure	36,5,
Silberoxyd	63,5.

Dieses Salz schwärzt sich am Lichte, löst sich in Ammoniak und überschüssigem arsenigsauren Kali. Salpetersäure zersetzt es unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe und führt es in arseniksaures Salz über; erhitzt, wird es anfangs schwarz, giebt ein Sublimat von arseniger Säure und hinterlässt endlich einen schön rothen Rückstand, welcher schmilzt und arseniksaures Silber zu sein scheint. Mit Kohle geglüht giebt es einen Regulus.

Durch ihre Farbe und die Art und Weise ihres Verhaltens beim Erhitzen unterscheiden sich diese Salze leicht von den gewöhnlichen arsenigsauren Salzen.

Was die Theorie ihrer Bildung anbetrifft, so können etliche Thatsachen dienen, sie zu erklären.

1. Das Chlorwasserstoff-Ammoniak giebt mit dem arsenigsauren Kali einbasisches arsenigsaures Kali (KO, AsO_3), Chlorkalium und Ammoniak.

$2KO, AsO_3 + ClH, NH_3 = KO, AsO_3 + KCl + HO + NH_3$.

2. Das arsenigsaure Kobaltoxyd ist in Chlorwasserstoffammoniak löslich, denn giesst man in Kobaltchlorür einbasisches arsenigsaures Ammoniak (NH_3, AsO_3), so bildet sich kein Niederschlag, weil das durch doppelte Wahlverwandtschaft gebildete Chlorwasserstoffammoniak das arsenigsaure Kobalt löst.

3. Das zweibasische arsenigsaure Kobaltoxyd ($2CoO, AsO_3$) ist gleichfalls in Chlorwasserstoffammoniak löslich.

Giesst man demzufolge arsenigsaures Kali in ein Gemisch von Chlorür und Chlorwasserstoffammoniak, so giebt das arsenigsaure Salz mit dem Chlorwasserstoffammoniak einbasisches arsenigsaures Kali, welches das einbasische arsenigsaure Kobaltoxyd fällt; dieses löst sich eben so wie das zweibasische Salz ($2CoO, AsO_3$), und diese zwei löslichen Verbindungen verbinden sich, $CoO, AsO_3 + 2CoO, AsO_3 = 3CoO, 2AsO_3$, um anderthalbbasisches Salz zu bilden.

Das nämliche gilt für Silber und Nickel.

IX.

Ueber den Schwefel, seine scheinbare Auflösung und über den zähen Schwefel.

(Auszug aus *Journ. de pharm. et de chim. t. XXI, Juin* 1852, 418.)

1843 fand Selmi, dass der aus den Kupferkiesen mittelst Königswasser abgeschiedene Schwefel eine teigartige Consistenz besitzt, welche er eine gewisse Zeit beibehält, bis er endlich den zähen und plastischen Zustand verliert und hart und zerreiblich wird. Diese Beobachtung veranlasste ihn, zu untersuchen, ob sich nicht der Schwefel unter andern Verhältnissen eben so verhalte, vorzüglich dann, wenn er durch oxydirende Mittel oder mitten in einer Säure aus einer Verbindung abgeschieden wird. Er erhielt zähen Schwefel bei den

Reactionen des Chlors, Jods, der Untersalpetersäure und Salpetersäure, des Königswassers und des schwefelsauren Eisenoxyds auf Schwefelwasserstoff, ferner bei der Einwirkung des letztern auf schweflige Säure, bei der freiwilligen Zersetzung der Polythionate, bei der Zersetzung eines gelösten unterschwefligsauren Alkalis durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, endlich bei der Verdichtung des Schwefeldampfes durch Wasserdampf.

Diese verschiedenen Schwefel zeigen einige besondere Charactere, welche vielleicht von derselben Ursache herrühren. Er untersuchte sorgfältig nur den teigartigen Schwefel, welcher sich durch einige Eigenthümlichkeiten vor andern auszeichnet und durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff erhalten wird; er allein hat die Eigenschaft, sich mit Wasser zu einer Art Emulsion zu vereinigen oder eine unvollkommene Auflösung zu bilden, und durch Salze und andere lösliche Substanzen, die keine chemische Verwandtschaft zu ihm haben, coagulirt zu werden.

Selmi suchte zuerst zu bestimmen, ob diese Art von Lösung eine einfache Vertheilung, eine Art Emulsion, oder ob sie eine wirkliche Auflösung sei, in welcher sehr kleine Theilchen suspendirt wären, die ihr ein emulsionartiges Ansehen geben. Aus seinen Beobachtungen ging hervor: dass dieser Schwefel sich gleichförmig mit der Flüssigkeit vereinigt, aber nicht auf analoge Weise, wie wirklich lösliche Substanzen, wie Säuren, Alkalien, Salze, sondern in Folge einer eigenthümlichen Diffusion, welche mit dem Aufschwellen der gallertartigen, eiweissartigen, stärkemehlartigen, schleimigen Körper zu vergleichen ist, die eine scheinbare Auflösung bilden.

Selmi hatte schon früher Versuche vorzüglich mit organischen Substanzen angestellt, die sich mit Flüssigkeiten vereinigen und darin flüssig werden, ohne sich zu lösen.

Seine Versuche über die scheinbare Auflösung des Berlinerblau's veröffentlichte er 1847 in den *„Annales des sciences nat. de Bologna“*; die über die Coagulation des Caseins, in welchen er die Volumen- und Temperaturveränderungen desselben kennen lehrte, machte er 1850, unter dem Titel „Versuche über die Milch, in den *„Annales de Majochi“* bekannt. Er beschäftigte sich dann mit mehreren anderen scheinbar löslichen Substanzen, wie mit dem schwefelsauren Indigo, und wurde durch seine

Beobachtungen zur Aufstellung von drei Hauptcharacteren geführt, welche die scheinbaren Lösungen von den wirklichen zu unterscheiden gestatten.

Der erste und allgemeinste ist die Abwesenheit jeder Temperaturveränderung, sowohl wenn der scheinbar lösliche Körper sich in der Flüssigkeit vertheilt, als wenn er aus der Flüssigkeit, welche ihn flüssig erhielt, coagulirt oder gefällt wird. Sobald sich ein Körper wirklich auflöst, findet stets eine Abkühlung, und wenn sich der gelöste Körper in fester Form wieder aus der Flüssigkeit ausscheidet, eine Temperaturerhöhung statt.

Der zweite Character liegt darin, dass das Gesammtvolumen der scheinbaren Auflösung genau der Summe der Volumina des scheinbar löslichen Körpers und des Vehikels entspricht, woraus folgt, dass keine Volumenveränderung stattfindet, weder wenn die Substanzen sich vereinigen, noch wenn sie sich trennen, während bei der wahren Auflösung fast niemals das Gesammtvolumen genau dem der beiden Substanzen entspricht.

Der dritte Character zeigt sich darin, dass der scheinbar lösliche Körper coagulirt wird, wenn in die Flüssigkeiten Salze oder andere lösliche Körper gebracht werden, die zum ersteren keine Verwandtschaft haben, und welche kein Bestreben zeigen, sich der zweiten zu bemächtigen, indem sie schon in einem Theil des nämlichen Vehikels gelöst sind.

Bekanntlich scheidet sich bei den wahren Auflösungen der gelöste Körper gewöhnlich nicht im reinen Zustande aus dem Lösungsmittel ab, und wird durch einen andern Körper nur dann gefällt, wenn dieser in solcher Menge zugeführt wird, dass er sich eines Theils der Flüssigkeit bemächtigt, welche jenem zur Lösung diente.

Wenn der scheinbar gelöste Körper durch Fällungsmittel coagulirt wird, so reisst er gewöhnlich eine gewisse Menge davon mit nieder; hindert das Coaguliren nicht, dass sich jenes in einem reinen Vehikel, mit dem man es digerirt, löst, so ist es wieder geeignet, eine scheinbare Auflösung hervorzubringen; sobald es aber jenes kräftig zurückhält, bringt es sie nicht mehr hervor. Hierin verhalten sich die scheinbar löslichen Körper, wie die Kohle bei der Fällung des Jods und des Kalks und wie gewisse unlösliche Pulver, welche die löslichen Stoffe mit niederreissen, die sie schwierig oder nur dann dem Vehikel abtreten,

wenn der Zustand ihrer Agglomeration verändert wird; man erinnert sich hier an den schwefelsauren Baryt, an Chlorsilber und andere Niederschläge.

Da Selmi fand, dass die schwefelhaltige Flüssigkeit, mit welcher er seine Versuche anstellte, diese Eigenschaften auf sehr deutliche Weise zeigte, so betrachtete er sie als eine *scheinbare Auflösung,* und nannte den Schwefel, welcher sie hervorbrachte, *scheinbar löslich.* Er machte Versuche mit der scheinbaren Auflösung, welche durch die Einwirkung der beiden Gase entsteht, und mit derjenigen, welche erhalten wird, wenn der weiche, bei dieser Reaction sich abscheidende Schwefel, angewendet wird, und beobachtete:

1. Dass sich der scheinbar lösliche Schwefel mit dem Wasser (23 Grammen mit 160) ohne die geringste Temperaturerniedrigung vereinigt.

2. Dass seine Coagulation durch geeignete Mittel ohne die geringste Wärmeentwickelung stattfindet.

3. Dass der Schwefel durch die Salze als ein teigartiges, zähes Magma gefällt wird, welches dem etwas erweichten Caoutchouk gleicht.

4. Dass er eine gewisse Menge davon mit niederreisst, welche bei dem Kalisalze 2, 3, 4 und 6 p. C. beträgt.

5. Dass, wenn die Volumina des Magmas und der Flüssigkeit, aus welcher es sich abscheidet; und die in beiden enthaltene Menge des fällenden Salzes verglichen werden, das erstere eine Menge zurückhält, welche um 3, 4, 5 und 6mal die übersteigt, welche in einem Volumen der Flüssigkeit zurückbleibt, das gleich ist dem Volumen des Coagulums.

Der scheinbar lösliche Schwefel hält hartnäckig kleine Mengen der Polythionsäuren zurück, die sich bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure erzeugen; sie bewirken seine saure Reaction und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und dann von schwefliger Säure, wenn er als Magma sich selbst überlassen wird.

Selmi untersuchte alsdann, unter welchen Bedingungen die scheinbare Löslichkeit des Schwefels sich halte, verändere und zersetze, und fand:

1. Dass das directe Licht seine Zersetzung begünstigt und

dass das Licht den scheinbar löslichen, leicht veränderlichen Schwefel aus dem Vehikel im pulverförmigen Zustande fällt.

2. Dass die Siedehitze dieselbe Wirkung hervorbringt.

3. Dass die concentrirten Mineralsäuren seine Abscheidung aus der Flüssigkeit erleichtern, ohne ihm seine scheinbare Löslichkeit zu benehmen, welche sie indessen modificiren, da sie aus ihm Schwefelwasserstoff entwickeln und ihm die Polythionsäure entziehen, wodurch der Schwefel endlich die Eigenschaft verliert.

4. Dass die nämlichen Säuren verdünnt angewendet eine gelbe, durchscheinende Flüssigkeit erzeugen, welche eher das Ansehen einer Lösung als einer Scheinauflösung besitzt.

5. Dass er durch viele Mineralsalze gefällt wird, unter denen vorzüglich die des Kalis zu erwähnen sind, die einen Niederschlag erzeugen, der sich nicht eignet, von Neuem eine Scheinauflösung zu liefern, während die Natron- und Ammoniaksalze ein Coagulum erzeugen, das Scheinauflösungen giebt, wenn die Flüssigkeit, in welcher es gebildet wurde, entfernt und durch reines Wasser ersetzt wird.

6. Dass das letztere Coagulum, wenn es Natronsalze zurückhält, jene Eigenschaft verliert, sobald es auf einem Filter gesammelt und dadurch cohärent und in eine Masse vereinigt wird.

7. Dass die ätzenden Alkalien zuerst die Säure des scheinbar löslichen Schwefels sättigen und ihn zersetzen, indem sie ihn aus dem zähen, gelben, scheinbar löslichen Zustande in den des harten, weissen und gefällten Schwefels überführen.

8. Dass die kohlensauren Alkalien eben so wirken, aber langsamer.

9. Dass die Sulfhydrate der Alkalien eben so und sofort wirken.

10. Dass die ätzenden und kohlensauren Alkalien nicht unmittelbar durch ihre Berührung den scheinbar löslichen Schwefel verwandeln, und nur ein Viertel der ihm anhängenden Säure entziehen. Bei der Umwandlung geschieht die Neutralisation der drei andern Viertel der Säure so, dass die Scheinauflösung mit den alkalischen Salzen ihre alkalische Beschaffenheit verliert.

Wenn man die Umwandlung des scheinbar löslichen Schwefels in pulverförmigen Schwefel verfolgen will, so giesst man

vorsichtig in die Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, bis die alkalische Reaction deutlich wird; wenn dann eine Auflösung von schwefelsaurem Kali zugefügt wird, so wird der Schwefel elastisch gefällt, welcher gewaschen und auf Lackmuspapier gelegt unter der Presse Säure entweichen lässt, die das Papier anzeigt. Ueberlässt man die alkalisch gemachte Scheinauflösung einige Zeit sich selbst, so beginnt die Umwandlung des scheinbar löslichen Schwefels in pulverförmigen Schwefel; die gelbe und durchsichtige Flüssigkeit wird milchig und undurchsichtig; die Umwandlung geht weiter und die Scheinauflösung ist in kurzer Zeit zersetzt. Man kann die Umwandlung beschleunigen, wenn man über die Flüssigkeit einen mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak befeuchteten Glasstab bringt, dessen Dämpfe sich in der umgebenden Atmosphäre verbreiten, auf der Oberfläche der Flüssigkeit condensiren und darin sofort die Reaction hervorrufen, die sich bis in das Innere fortpflanzt.

Der sich niederschlagende Schwefel, der der *lac sulphuris* ähnlich ist, scheint zufolge seiner Weisse das von Fordos und Gélis angegebene Product zu sein, obwohl es, wie der Versuch zeigt, in Schwefelkohlenstoff sehr löslich ist.

Die Scheinauflösung des Schwefels kann mit Alkohol vermischt werden, ohne dass sie ihre Eigenschaften verliert; mit Terpenthinöl oder Steinöl vereinigt sie sich nicht, wird aber beim längern Schütteln mit ihnen zersetzt. Mit dem Schwefelkohlenstoff vereinigt sie sich leicht und bildet eine Emulsion: die Flüssigkeit verändert ihre Farbe, trübt sich und wird endlich milchig. Wird ein Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zugefügt, so vereinigt sich der nicht neutralisirte Theil auf dem Boden zu einer durch aufgelösten Schwefel gelb gefärbten Flüssigkeit, welche beim Verdampfen prismatischen Schwefel hinterlässt. Giesst man in die mit Schwefelkohlenstoff gesättigte Scheinauflösung eine Lösung eines Kalisalzes, so scheidet sich der Schwefel als ein voluminöses Coagulum ab, welches Schwefelkohlenstoff mit niederreisst. Wird dieses Coagulum ausgepresst, so tritt der Schwefelkohlenstoff heraus, der durch aufgelösten Schwefel gelb gefärbt ist.

Wenn Stücke des scheinbar löslichen Schwefelmagma's mit Schwefelkohlenstoff macerirt werden, so färbt sich die Flüssigkeit anfangs schwach gelb, der Schwefel bläht sich auf und nimmt

an Umfang zu, während die Flüssigkeit sich immer gelber färbt. Wird der nach zweitägiger Digestion abgegossene Schwefelkohlenstoff durch neuen ersetzt, so wird er ebenfalls gelb. Der nicht gelöste Schwefel verliert die Farbe; wenn er mit Wasser geschüttelt wird, so vereinigt er sich damit und bildet eine Emulsion, die durch Kalisalze coagulirt wird. Das zwischen Fliesspapier gepresste Coagulum giebt dem Finger nach, ist aber nicht elastisch und erhärtet in kurzer Zeit vollkommen. Das Coagulum der Scheinauflösung, in welcher der Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung emulsionirt wurde, war etwas weich, nicht elastisch und erhärtete bald.

Der Schwefelkohlenstoff entzieht der Scheinauflösung und dem Magma einen eigenthümlichen Schwefel, der sich vom gewöhnlichen und weissen Schwefel unterscheidet und eine dritte Varietät dieses Körpers zu bilden scheint, wahrscheinlich die der Polysulphüre und der Polythionsäuren.

Schwefelkohlenstoff mit der Scheinauflösung des Schwefels, so wie dem scheinbar löslichen Schwefel digerirt, färbt sich dunkel citronengelb, und giebt beim Abdampfen einen citronengelben, klebrigen, durchsichtigen Rückstand, welcher hartnäckig eine kleine Menge des Lösungsmittels zurückhält, die man aber unter der Luftpumpe entfernen kann. Das Ansehen und die Eigenschaften des aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Schwefels variiren je nach der Darstellungsart. Lässt man eine Auflösung zuerst bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und erwärmt alsdann bis 50 oder 60°, so kommt es häufig vor, dass der nach dem Erkalten citrongelbe, durchsichtige und an den Rändern amorphe Schwefel fest wird, krystallisirt und in der Mitte undurchsichtig wird. Die Form der Krystalle war unter der Loupe betrachtet oktaedrisch. Beendet man das Verdampfen unter der Luftpumpe, nachdem man zuvor in gelinder Wärme oder auch nur in der Kälte verdampft hatte, so wird der noch halbflüssige Schwefel nach dem Verlust des Schwefelkohlenstoffes fest und bildet eine kaum durchscheinende, krystallinische, ziemlich zähe Masse, welche, von Neuem bis auf ohngefähr 65° erhitzt, erweicht, dicht gallertartig wird und einige Stunden klebrig bleibt, welchen Zustand er eine gewisse Zeit nach dem Erkalten beibehält. So lange man ihn warm erhält, hat er eine dunkelgelbe Farbe, welche nach dem Erkalten etwas erblasst.

Wird er aber über 80° erhitzt, so verändert er sich mehr, er wird undurchsichtig und erhält die Farbe des gemeinen Schwefels; beobachtet man ihn genauer, so bemerkt man, dass die Veränderung in einem Punkte anfängt, vorzüglich am Rande, und sich sichtbar in der ganzen Masse fortpflanzt.

Wenn man den Schwefel vor und nach der Umwandlung wägt, so bemerkt man keine bestimmbare Gewichtsveränderung, denn bei 0,8231 war der Verlust kaum 0,0015.

Will man den Schwefel 2 oder 3 Tage zähe und durchsichtig erhalten, so muss man eine dünne Schicht der Lösung in Schwefelkohlenstoff auf eine Glasplatte ausgiessen und ausbreiten, und diese Operation 2 oder 3 Mal wiederholen; der Schwefelkohlenstoff verdampft schnell und hinterlässt den zähen Schwefel in kleinen, durchscheinenden, amorphen und klebrigen Tropfen, die nach einem Tage den Anfang von Krystallisation zeigen, sich verdicken ohne weder ihre Durchsichtigkeit noch eine gewisse Weichheit zu verlieren. Nach zwei Tagen ist die Krystallisation weiter fortgeschritten, sie liefert aber keine regelmässigen Krystalle, so dass man ihre Form gut erkennen könnte, sie sind in einander verschlungen und dendritenartig. So lange der zähe Schwefel durchsichtig und citronengelb ist, löst er sich wieder in Schwefelkohlenstoff, dem er eine citrongelbe Farbe ertheilt, und aus dem er sich halbflüssig und klebrig abscheidet. Wenn er hart und undurchsichtig wird, so löst er sich darin wie der gewöhnliche Schwefel auf. Der zähe Schwefel hat einen schwachen Geruch, der sich etwas dem des Wasserstoffpolysulphürs nähert; er ist vollkommen neutral; in Berührung mit Alkalien und Schwefelalkalien erhärtet er schneller als für sich; die Erhärtung geschieht sehr schnell, wenn er noch mit Schwefelkohlenstoff durchdrungen mit Alkohol geschüttelt wird. Zertheilt man ihn mit einem spitzen oder scharfen Instrument, so wird er hart und blass. Berührt man ihn mit einem glatten Körper, z. B. einer Karte, so wird der Schwefel allmählich trüber und endlich hart.

Selmi glaubte anfangs, der zähe Schwefel könnte Wasserstoffbisulphür enthalten, durch das er seine Weichheit bewahre; als er ihn aber in einer mit Quecksilber gefüllten Röhre bis zum Schmelzen erhitzte, bemerkte er keine Gasblasen; andere Versuche bestätigten dieses Resultat.

Die Auflösung des zähen Schwefels in Schwefelkohlenstoff wird durch Terpenthinöl gefällt, das den Schwefel als ein Magma abscheidet, das später ein krystallinisches Ansehen erhält. Aus einer Auflösung des gemeinen Schwefels in Schwefelkohlenstoff fällt das Terpenthinöl den Schwefel als gelbliches, hartes Pulver, das, seinen Eigenschaften wie seiner Natur nach, sich sehr von dem zähen Schwefel unterscheidet. Ausserdem bleibt die Flüssigkeit, welche über dem letztern schwimmt, deutlich gelb, während bei dem gewöhnlichen Schwefel die Flüssigkeit fast vollkommen farblos wird.

Man kann die Eigenschaft des Terpenthinöls, den Schwefelkohlenstoff zu lösen, benutzen, um die Scheinauflösung des Schwefels, in welcher der erwähnte Schwefel emulsionirt wird, wieder zu erzeugen. Wenn man eine gewisse Menge des Schwefelkohlenstoffs zusetzt und die Flüssigkeit schüttelt, so erhält sie ihre citrongelbe Farbe wieder und das Terpenthinöl bleibt anfangs damit vereinigt; nach einer gewissen Zeit scheidet es sich aber ab und nimmt den Schwefelkohlenstoff und etwas gelösten Schwefel mit sich.

Wenn man eine durch Penthationsäure sehr saure Flüssigkeit erhalten hat, welche scheinbar löslichen Schwefel enthält, wie man solche bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff erzeugt, und man vermischt sie durch starkes Schütteln mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet dieser den Schwefel ab und schlägt sich damit in hellgelben sehr kleinen Flocken nieder, welche bei hellem Lichte wie krystallinische Perlen glänzen. Werden diese Flocken auf einem Filter abtropfen gelassen und gepresst, so zersetzen sie sich in schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoff und in eine kleine Menge zähen und elastischen Schwefel; sie scheinen demnach aus kleinen Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff zu bestehen, deren jedes mit einem Häutchen zähen Schwefels umgeben ist.

Wird der zähe Schwefel, welchen man erhält, wenn der über 200° erhitzte Schwefel in kaltes Wasser gegossen wird, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so löst er sich erst, nachdem er sich in gemeinen Schwefel verwandelt hat; die Umwandlung beginnt an einigen Punkten und pflanzt sich langsam fort. Selmi fand auch, dass sich die Schwefelblumen nicht in Schwefelkohlenstoff lösen.

X.

Notizen.

1) Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen.

1. Atomgewicht des *Vanadins* = 655,7; dessen Logarithmus = 2,8167052. (Für H (12,5) = 1, ist dasselbe 52,456; dessen Logarithmus = 1,7197952.

Beweis. Nach Berzelius Lehrbuch d. Chem., 5te Aufl., III. Bd., S. 1207, verloren 100 Theile Vanadinsäure beim Glühen in Wasserstoffgas in 4 Versuchen: 20,901, 20,916, 20,940 (20,840 ist offenbar Druckfehler!), 20,952 Theile Sauerstoff, wobei sie zu Vanadinsuboxyd reducirt wurde, also im Mittel 20,927 Theile Sauerstoff.

Indem aber 100 Theile Vanadinsäure, V̈, 20,927 Th. Sauerstoff verloren, blieben 79,073 Th. Vanadinsuboxyd, V̇, zurück. Diese 79,073 Th. Vanadinsuboxyd enthalten $^1/_2 \times$ 20,927 = 10,4635 Th. Sauerstoff und 68,6095 Th. Vanadium; daraus berechnet sich das Atomgewicht des Vanadium = x

10,4635 : 68,6095 = 100 : x oder

Log. x = Log. 6860,95 — Log. 10,4635

= 3,8363843 — 1,0196770 = 2,8167073 = Log. 655,703; also

x = 655,703.

Auf welchem Irrthum die Zahl 856,892, welche in den Atomgewichtstabellen steht, oder 855,84, welche S. 1208 steht, beruht, ist nicht recht klar. Vielleicht ist das Ergebniss der Proportion : 20,901 : 200 (2 O) = 100 (V̈) : x = 967,892 für das Atomgewicht des Vanadinsuboxydes angesehen und daher 956,892 — 100 = 856,892 als Atomgewicht des Vanadins genommen worden. Wäre 855,84 das Aequivalent des Vanadin, so müssten 100 Theile Vanadinsäure 25,9315 Th. Sauerstoff enthalten und beim Glühen in Wasserstoffgas $^2/_3$ von 25,9315, d. i. 17,2876 Th. Sauerstoff verlieren, was mit obigen 4 Versuchen gar nicht stimmt.

Wenn aber den Versuchen gemäss 100 Theile Vanadinsäure

beim Glühen in Wasserstoffgas 20,937 Th. Sauerstoff verlieren, so muss die Vanadinsäure 31,3906 p. C. Sauerstoff enthalten, und ihr Aequivalent ist 955,7, und das des Vanadiums = 655,7.

2. Atomgewicht des Wolfram. (Berz. Lehrb. III, S. 1209). Herr Prof. Dr. Otto hat in s. Lehrb. d. Chem. II, 2, S. 950 schon bemerkt, dass die Zahl 1188,36 bei Berzelius Druckfehler sei und 1183,36 heissen solle. Denn

$$\frac{1173{,}77 + 1192{,}94}{2} = 1183{,}35. —$$

Die Mittelzahl aus 1150,78 (Schneider), 1173,77 und 1192,94 ist 1172,497, welche mit der aus dem ersten Versuche von Berzelius gefundenen Zahl (1173,77) beinahe übereinstimmt.

3. Atomgewicht des Osmium = 1243,624; dessen Logarithmus = 3,0946891. (Für H = 1,00 ist es 99,49 und dessen Logarithmus = 1,9977794.) Seite 1213. Denn 0,401 : 0,535 = 932,1365 (KCl) : x, oder Log. x = [2,9694795 + (0,7283538 − 1) − (0,6031444 − 1]

= 3,0946889 = Log. 1243,624.

Die Zahl 1242,624 ist also Druckfehler.

4. Atomgewicht des Rhodium = 651,987 (S. 1214), denn die Mittelzahl aus 652,05 und 651,924 ist

$$\frac{1303{,}974}{2} = 651{,}987,$$

was der Zahl 652 näher kommt, als 651,962.

5. Atomgewicht des Schwefels. (S. 1188.) Die Mittelzahl aus den vom Schwefelsilber abgeleiteten Atomgewichten des Schwefels ist nicht 200,706, sondern 200,8045; welche Zahl der aus dem schwefelsauren Bleioxyde gezogenen Mittelzahl (200,8017) beinahe völlig gleich ist. Daher wäre das Atomgewicht des Schwefels 200,8; Log. = 2,3027637.

6. Aequivalent des Phosphors = 391,72: (S. 1188.) 0,8115 Phosphor reducirten 13,98 Silber; daraus folgt: 13,98 : 6748,3 (5Ag) = 0,8115 : x, oder Log. x = 3,7384829 − 1,1455072 = 2,5929757 = Log. 391,72.

Die Zahl 392,041 ist Druckfehler.

Keilberg, bei Aschaffenburg. Rücker, Kaplan.

2) Ueber eine besondere Art von Pseudomorphosen (Paramorphosen)

hat Prof. Scheerer im bergmännischen Verein zu Freiberg folgende vorläufige Mittheilung gemacht. (Berg- und hüttenmännische Zeitung etc. von Hartmann, 1852. No. 22.)

Die *monoklinoëdrischen* Schwefel-Krystalle, wie man dieselben durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Schwefels erhält, verlieren bekanntlich ihre Durchsichtigkeit sehr bald, und es rührt diess daher, dass sie sich in ein krystallinisches Aggregat von *rhombischem* Schwefel umwandeln*). Ein derartig veränderter Schwefelkrystall — welcher, unter der Scheinhülle eines Krystall-Individuums von bestimmter Form, einen Complex von Krystall-Individuen einer anderen Form in sich schliesst — entspricht folglich nicht mehr den Anforderungen, welche wir an ein normales, homogen-krystallinisches Krystall-Individuum stellen, derselbe kann aber auch als keine Pseudomorphose betrachtet werden: denn er trägt weder innerlich noch äusserlich eine Form an sich, die seiner Materie fremdartig wäre. Es dürfte daher nicht unpassend sein, diesen eigenthümlichen Fall zu unterscheiden, und Krystalle der genannten Art mit der Benennung *Paramorphosen* zu belegen. Hierdurch soll angedeutet werden, dass ein dahin gehöriger Krystall *beide* Formen eines *dimorphen* Körpers *zugleich* an sich trägt, und zwar die eine (innere) *umschlossen* von der andern (äussern). Als eine Abart der Paramorphie liesse sich der Fall betrachten, in welchem die einen Krystall constituirende Materie später in den *amorphen* Zustand übergegangen ist. Paramorphosen kommen, was *künstlich* erzeugte Krystalle betrifft, ausser beim Schwefel, wahrscheinlich auch bei der arsenigen Säure und einigen anderen Körpern vor. Um Paramorphosen im *Mineralreiche* aufzufinden, ist es natürlich nicht ausreichend, Krystalle nachzuweisen, welche innerlich eine heterogen-krystallinische Structur besitzen (aus einem Aggregate von Krystall-Individuen bestehen); denn solche Krystalle können auch Pseudomorphosen sein. Es muss in diesen Fällen zugleich eine stattfindende *Dimorphie* dargethan werden. Beispiele von theils unzweifelhafter, theils mehr oder weniger

*) Marchand und Scheerer, über den Dimorphismus des Schwefels. Dies. Journ. Bd. XXIV, S. 129.

wahrscheinlicher Paramorphie geben unter andern folgende Mineralien: Arragonit, Schwefelkies, Skapolith, Andalusit, Natrolith, Augit, Hornblende, Feldspath, Eisenglanz, Glimmer, — Serpentin (von Snarum), Aspasiolith, Praseolith, Fahlunit. Bei den letztgenannten vier Species scheinen *alle* Krystalle ohne Ausnahme heterogen-krystallinisch zu sein, was sich jedoch nicht durch das blosse Auge, sondern nur durch mikroskopische Untersuchung im polarisirten Lichte erkennen lässt. Bei den übrigen Species kommen aggregatorische Krystalle nur ausnahmsweise vor, aber meist von einer so deutlich heterogen-krystallinischen Structur, dass dieselbe sich auch dem bewaffneten Auge leicht zu erkennen giebt. *Arragonit-Krystalle*, welche aus krystallinisch-körnigem *Kalkspath* bestehen, sind von Mitscherlich, Haidinger und G. Rose nachgewiesen worden; *Schwefelkies-Krystalle*, durch eine Zusammenhäufung von *Strahlkies* gebildet, hat v. Kobell beschrieben. Beide Fälle gehören unzweifelhaft in das Gebiet der *Paramorphosen*. — *Skapolith-Krystalle*, welche sich auf dem Bruche grobkörnig bis feinkörnig krystallinisch zeigen, kommen zu Snarum und bei Krageröe in Norwegen vor; in letzterer Gegend bis zu mehreren Zollen Länge und einigen Zollen Durchmesser*). Die chemische Analyse dieser Krystalle hat ergeben, dass dieselben aus *Feldspath* bestehen. *Eine krystallinisch-körnige Feldspathmasse tritt auf das Schärfste und Deutlichste in der äusseren Form des Skapolith auf.* Um berechtigt zu sein, aus dieser Thatsache den Schluss zu ziehen, dass man es hier mit *keiner Pseudomorphose*, sondern mit einer *Paramorphose* zu thun habe, muss eine *Dimorphie* des *Feldspathes* nachgewiesen werden, zufolge welcher der Feldspath — ausser in seiner gewöhnlichen klinorhombischen Form — auch in der tetragonalen des Skapolith aufzutreten vermag. Für diese Dimorphie giebt es aber in der That vielfache Beweise. Vergleichen wir die chemische Constitution der Skapolithreihe mit der Feldspathreihe, so ergiebt sich, *dass einer jeden Feldspathart eine nach gleicher chemischer Formel zusammengesetzte Skapolithart entspricht.* Es haben nämlich gleiche chemische Formeln:

---

*) Mehrere derartige Krystalle wurden vorgezeigt.

*Feldspäthe**)		*Skapolithe.*	
Lepolith, Linseit	und	Mejonit von M. Somma, Skapolith von Ersby	$= \dot{R}_3\ddot{S}i + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$
Anorthit	und	Skapolith von Tunaberg, Wernerit von Ersby	$= \dot{R}_3\ddot{S}i + 3\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$
Thiorsauit, Barsowit, Bytownit	und	Wernerit v. Ersby (andere Art)	$= \dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 3\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$
Labrador (v. Vesuv)	und	Wernerit von Petteby	$= \dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 4\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$
Labrador	und	Skolezit (wasserfreier) v. Pargas, Wernerit von Ersby (dritte Art)	$= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$
Oligoklas, Havnejardit	und	Skapolith von Sjösa	$= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_2$

und wir sind berechtigt, hinzuzufügen:

Albit	und	Skapolith von Krageröe	$= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3$
Orthoklas	und	Skapolith von Snarum	$= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_2$

Letztere beiden Skapolithe treten folglich als wahre *Paramorphosen* auf. Während die übrigen, weniger kieselerdereichen Skapolithe eine ihrer äusseren (Skapolith-) Form entsprechende innere Krystall-Structur behalten haben, sind diese beiden *kieselerdereichsten* Skapolithe innerlich zu einem Aggregate von Individuen der Feldspathform geworden. Dass diese veränderte Gruppirung der Moleküle, ganz ähnlich wie beim Schwefel, erst nach völlig beendeter Erstarrung vor sich gegangen ist, lässt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen. Was den Andalusit betrifft, so kennen wir durch Mohs *Andalusit-Krystalle,* welche aus einem krystallinischen Aggregate von Cyanit bestehen. Die chemische Constitution beider Mineralien lässt sich auf verschiedene Combinationen der Verbindungs-Elemente

$$\ddot{\dot{R}}_2\ddot{S}i \text{ und } \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$$

zurückführen, und es ist wahrscheinlich, dass diese 1) polymerisomorph und 2) dimorph sind; so dass auch jene Andalusit-

*) Einige dieser Feldspäthe, namentlich Lepolith und Linseit, enthalten basisches Wasser. Ein Gleiches ist bei dem Skapolith von Ersby der Fall.

Krystalle zu den Paramorphosen gehören dürften. In den Gegenden von Brevig und von Fredriksvärn in Norwegen kommen, in Feldspath eingewachsen, mitunter einige Zoll lange und über einen Zoll dicke Krystalle vor, welche sechsseitige Säulen mit 2 Winkeln von ungefähr 125° und 4 Winkeln von etwa 118° bilden. Endflächen liessen sich bisher nicht beobachten. Diese Krystalle bestehen aus einem Aggregate von strahligem *Natrolith*. Ob dieselben zu den Paramorphosen gerechnet werden dürfen, muss spätern Untersuchungen anheimgestellt bleiben. Ingleichen bedarf es fortgesetzter Forschungen, um die wahre Natur der anderen oben erwähnten Mineral-Vorkommnisse ausser Zweifel zu stellen.

---

3) Ueber die qualitative Bestimmung des Zinns, Antimons und Arseniks.

Ch. L. Bloxam schlägt hierzu folgendes Verfahren vor (Chem. Gaz. No. 230, 1852, 200):

Die gefällten Sulphurete des Arsens, Antimons und Zinns, werden mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, welches das Schwefelarsen und einen Theil Schwefelzinn löst; das Arsen wird in dem durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten Niederschlage nach dem Verfahren von Fresenius und Babo entdeckt, während das Zinn in einem andern Theile des nämlichen Ninderschlages gefunden wird, indem man ihn mit Salpeter verpufft, die wässrige Lösung der geschmolzenen Masse mit Salpetersäure fällt, das gefällte Zinnoxyd durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt, das reducirte Metall mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Lösung von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid prüft. Antimon und Zinn sind in dem von kohlensaurem Ammoniak ungelöst gebliebenen Niederschlage enthalten; dieser Niederschlag wird in Königswasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak gekocht, wodurch alles Zinn gefällt wird, während das Antimon zum Theil in Lösung bleibt; dass Zinn kann auf obige Weise durch Reduction aufgefunden werden; das Antimon wird aus der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall gefällt.

4) Hütten-Erzeugnisse als Stützpunkte geologischer Hypothesen.

Diess wird der Titel einer Arbeit sein, mit welcher Herr Geheimrath von Leonhard, Professor der Mineralogie und Geologie zu Heidelberg, gegenwärtig beschäftigt ist und für deren Vollendung der geehrte Verfasser die Unterstützung der Wissenschaftsgenossen, zumal der Bergleute und Hüttenmänner in Anspruch nimmt. Folgende „Wünsche und Bitten" werden von dem Verf. ausgesprochen:

„Beschäftigt mit einer umfassenden Arbeit über die *bei hüttenmännischen Processen fallenden Schlacken,* bitte ich um geneigte Unterstützung durch Mittheilung von Handstücken. Beim Schmelzen entstandene Krystalle bleiben besonders wichtig; andere, in irgend einer Hinsicht beachtenswerthe, Schlacken, sind mir ebenfalls sehr willkommen. Was ich zugleich wünsche, das sind *nähere Angaben jeder Art:* Beschaffenheit verhütteter Erze, Zuschläge, Brennmaterial u. s. w. betreffend, besonders auch Uebergang aus feuerig-flüssigem in starren Zustand (ob mehr, oder weniger allmählich, Krystallisirung begünstigend in höherem oder geringerem Grade u. s. w.)

Nicht zu kleine Musterstücke wären mir die angenehmsten. Für Zusendungen dürften Frachtfuhren oder Dampfschiffe sich am besten eignen; meine Spediteure sind: in Frankfurt a. M. Herr G. A. Zipf, in Mannheim Herr A. Bassermann."

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer herausgegeben von J. Liebig unn Herm. Kopp. Für 1851, Erstes Heft. Giessen. J. Ricker'sche Buchhndlg. 1852. Das zweite (Schluss-Heft erscheint Ende August d. J. (Auch für die folgenden Jahre wird der Jahresbericht mit gleicher Regelmässigkeit und in gänzlich unveränderter Weise erscheinen.)

Die unorganische Chemie, ein Grundriss für seine Vorlesungen an der Artillerie- und Ingenieur-Schule in Berlin. Von Dr. G. Werther. Zweite Abtheilung: Zur Artillerie- und Ingenieur-Technik gehörige Gegenstände. Berlin. Druck und Verlag von G. Reimer. 1852. 8. 229 S.

XI.

Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone

Von

Professor Dr. ***R. Fresenius.***

Das Herzogthum Nassau, so reich gesegnet mit mineralogischen Schätzen der verschiedensten Art, muss mehr und mehr danach streben, dieselben auf's Genaueste kennen zu lernen, denn die gründliche Kenntniss des Rohmaterials bedingt dessen richtige Verwendung und ist somit das Fundament einer zweckmässigen industriellen Ausbeutung.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich es unternommen, die Nassauischen Thone einer genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen, indem dieselben, so vielfach sie auch verarbeitet und versendet werden, doch in Betreff ihrer chemischen Beschaffenheit noch so gut wie nicht gekannt sind.

Ich hoffe durch diese Arbeit einerseits einem Industriezweige des Herzogthums einen wesentlichen Vorschub zu leisten, der nach meiner festen Ueberzeugung der grossartigsten Ausdehnung fähig, und geeignet ist, eine dauernde Quelle des Wohlstandes ganzer Districte zu werden, soferne der Betrieb sachgemäss gehoben und zeitgemäss organisirt wird, — andererseits wird die vorliegende Untersuchung das Mittel bieten, die Nassauischen Thone mit denen zu vergleichen, welche an andern Orten vorkommen und verarbeitet werden. Auch in chemischer wie mineralogischer Hinsicht dürfte die Arbeit nicht ohne Interesse sein, zumal ich die Analyse specieller ausgeführt habe, als diess in der Regel von andern geschehen ist und dieselbe zu

dem neuen und interessanten Resultate geführt hat, dass der in den genannten Thonen enthaltene reine Thon nicht basische, sondern neutrale kieselsaure Thonerde ist.

Von industriellem wie wissenschaftlichem Gesichtspunkt schien es mir interessant, neben der chemischen Analyse auch eine mechanische vorzunehmen, weil die Resultate einer solchen wesentlich dazu beitragen, sich eine genaue Vorstellung von der Natur und dem Wesen der verschiedenen Thonarten zu machen, und in den Stand setzen, die Zusammensetzung, welche ein Thon nach dem Abschlämmen haben wird, im Voraus zu berechnen.

Die vorliegende Arbeit umfasst zunächst die Untersuchung derjenigen Thone, welche in Höhr, Grenzhausen und der dortigen Umgegend vorkommen und verarbeitet werden und zwar nach Auswahl eines sach- und geschäftskundigen Mannes, des Herrn P. J. Remy in Höhr, welcher auch die Güte hatte, mir die Thone in genau bezeichneten Proben zukommen zu lassen.

Die untersuchten Thone sind folgende:

I. Thon von Hillscheid,
II. „ „ Bendorf,
III. „ „ Baumbach,
IV. „ „ Grenzhausen,
V. „ „ Ebernhahn.

In dem Begleitschreiben theilt mir Herr Remy folgende interessante Notizen über deren Vorkommen und Anwendung mit:

„Die übersendeten Thonarten sind unvermischt, wie sie aus den Gruben kommen.

Zur Verfertigung steinerner Waaren lässt jeder *Kannenbäcker* zwei Massen, den im Ofen enthaltenen Wärmegraden angemessen, herrichten. Eine mit einem grösseren Kieselerdegehalt in den unteren Theil des Ofens, die andere mit weniger Kieselerde in den oberen Theil desselben. Die Masse in diesem Theil besteht aus den Ihnen mitgetheilten Thonarten aus den Gemarkungen Ebernhahn, Baumbach und Grenzhausen, zusammengesetzt nach mannichfaltigen Verhältnissen, auf persönlicher Meinung, Vorrath, Kosten etc. beruhend. Die Masse in dem unteren Ofentheil besteht aus denselben Sorten, nur wird dieser ein Drittheil des Ihnen übersendeten Thons aus der Gemarkung Hillscheid wegen seines grossen Kieselerdegehaltes zugesetzt.

Die *Krugbäcker* lassen auch zwei oder gar drei Thonmassen anfertigen, deren wesentlichen Unterschied ebenfalls der Gehalt an Kieselerde ausmacht. Im Allgemeinen bedienen sie sich eines Thones von geringerem Kieselerdegehalt als die Kannenbäcker, indem es bei den von ihnen verfertigten Mineralwasserkrügen nicht auf eine grauweisse Farbe, sondern auf Dauerhaftigkeit ankommt.

Ich habe bei meinen Untersuchungen der Ebernhahner, Baumbacher und Grenzhauser Thone hinsichtlich ihrer Farbe und Feuerbeständigkeit wenig Unterschied gefunden, wohl aber bei dem Hillscheider, dessen Gehalt an Kieselerde so gross ist, dass er für sich allein in unseren Bränden nicht zu Stein erhärtet.

Die Ihnen aus diesen Gemarkungen mitgetheilten Proben enthalten das richtige Maass an Thon und Kieselerde, wie sie zur Kannenbäckerei, unter den angegebenen Mischungsverhältnissen, geeignet sind. Die Thonlager, denen sie entnommen wurden, haben nur theilweise diese Beschaffenheit,

Alle mir bekannte Thonlager sind nicht nur an verschienenen Stellen, sondern auch in ein und demselben Schacht schichtweise hinsichtlich ihres Thon- und Kieselerdegehaltes sehr verschieden formirt.

Den Thon aus der Gemarkung Bendorf kenne ich nicht genau. Er wird vielseitig anempfohlen, wodurch ich mich veranlasst fand, eine Probe desselben den Uebrigen beizufügen."

A. Mineralogische Beschreibung der Thone.

Die untersuchten Thone gehören sämmtlich zum Pfeifenthon und zeigen alle Merkmale desselben aufs deutlichste. Sie haften stark an der Zunge, sind vollkommen plastisch, zerfallen in Wasser unter Entwickelung vieler kleiner Luftblasen, welche unter singendem Zischen entweichen, brausen mit Säuren nicht, zerspringen, in Stückchen auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig; sie entwickeln, mit Wasser befeuchtet, den bekannten eigenthümlichen Geruch (Thongeruch), In einer Glasröhre erhitzt, liefern sie anfangs Wasser, zuletzt unter schwacher Graufärbung einen geringen Sublimat von Salmiak; die Reaction der beim Glühen entweichenden Dämpfe siehe unten. In einigen

andern Eigenschaften weichen sie mehr oder minder von einander ab, wie aus der nachstehenden Uebersicht zu entnehmen ist.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Farbe	etwas grauweiss	gelblich grauweiss	hell grauweiss	sehr hell grauweiss	sehr hellgelblich grauweiss
Anfühlen	sehr sandig	feinsandig	fett	fett	fett
Beim Schneiden	sandig knirschend	weniger sandig knirschend	fast nicht knirschend	fast nicht knirschend	nicht knirschend
Auf d. Schnittfläche	matt	matt	fast matt	fast matt	ein wenig glänzend
Beim Glühen auf Kohle vor d. Löthrohr	weiss, fast nicht gesintert	weiss, sehr wenig gesintert	weiss, gesintert	weiss, gesintert	weiss gesintert
Reaction des beim Glühen in einer Glasröhre entweichenden Wassers	anfangs schwach, dann stark sauer	stark alkalisch	sauer	anfangs schwach, zuletzt sehr stark sauer, starker Sublimat von Salmiak (der Thon ein wenig grau)	anfangs sauer zuletzt alkalisch (der Thon grau)

B. Mechanische Analyse.

Dieselbe hatte zum Zweck, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämmbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Zur Erreichung desselben bediente ich mich des sehr zweck-

mässigen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze*) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat.

Derselbe besteht bekanntlich im Wesentlichen aus einem Glasgefässe, welches die Gestalt eines ungewöhnlich grossen Champagnerglases hat (Höhe im Lichten 10″, Durchmesser an der Mündung $2^1/_2$″) und oben mit einem Messingring versehen ist, in dem sich eine Ausflussröhre auf der Seite befindet. In dieses wird ein Trichterrohr gesenkt, dessen Röhre 18″ lang ist, $2^1/_2$‴ im Durchmesser hat und die an dem unteren Ende bis auf $^1/_2$″ verengt ist.

Während man nun aus einem mit einem Hahn versehenen Gefässe Wasser in das Trichterrohr einfliessen lässt (ohne diese Vorsicht würde sich die Oeffnung leicht verstopfen), senkt man dessen Spitze auf den Boden des Schlämmglases, in welchem sich der abzuschlämmende Thon etc. befindet und lässt nun Wasser in bestimmter Menge in das Trichterrohr einfliessen. Die Kraft, mit der es einströmt, ergiebt sich, wenn man die Höhe des Wasserstandes in der Röhre mit der im Schlämmglase vergleicht. Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stürmisch aufgewühlt, aber nur die feineren oder feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen können.

Zum Behufe des Abschlämmens wurden nun je 30 Grm. des lufttrockenen Thones zerdrückt und mit einer mässigen Quantität Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine halbe Stunde lang in einer Porzellanschale gekocht, um eine vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Die in das beschriebene hohe Glas gespülte Masse schlämmte man bei einer Wasserdruckhöhe im Trichterrohr von 0,2 Meter vollkommen ab. Der zurückbleibende Streusand wurde in eine Platinschale gespült, das nach einiger Ruhe überstehende Wasser, welches meist noch ein wenig trübe war, zu dem Abgeschlämmten gegossen, der Rückstand aber nach dem Trocknen geglüht und gewogen.

Den abgeschlämmten Theil brachte man nach dem Absitzen wieder in das Glas und schlämmte nunmehr bei einer Druckhöhe von nur 0,03 Meter auf's Neue, bis das ablaufende Wasser

*) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XLVII, pag. 241.

ganz klar erschien. Es waren hierzu etwa 10 Liter Wasser und 3 bis 4 Stunden erforderlich. Der zurückbleibende Staubsand wurde auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen.

Ich machte nunmehr noch eine Wasserbestimmung des lufttrocknen rohen Thones und fand alsdann die Menge der feinsten abschlämmbaren Theilchen aus der Differenz.

Die so erhaltenen Resultate der mechanischen Analyse ergeben sich aus folgender Uebersicht.

100 Theile lufttrockenen Thons enthalten:

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Streusand	24,68	11,30	8,91	7,74	6,66
Staubsand	11,29	12,54	10,53	12,19	9,66
Thon	57,34	70,73	71,66	71,70	74,82
Wasser	6,21	5,43	8,90	8,37	8,86

Die einzelnen Gemengtheile sind in der Regel nicht gleich gefärbt, was für die Praxis wichtig sein kann; meist zeigt der Thon eine weisse bis gelblichweisse, der Sand eine mehr graue Farbe.

C. Chemische Analyse.

1. Qualitatives Verhalten.

a) Kocht man die Thone mit Wasser, lässt alsdann absitzen und filtrirt, so gelingt es, einen klaren Wasserauszug zu erhalten. Verdampft man denselben zur Trockne, so bleibt ein sehr geringer, gelblicher Rückstand, der sich bei etwas stärkerer Hitze in Folge der Verkohlung organischer Materie schwärzt. In demselben lässt sich ohne Mühe die Gegenwart von Chlor, Schwefelsäure, Natron und Kalk, das will sagen von Chlornatrium und Gyps nachweisen. Es kann diess nicht befremden, indem gerade diese Salze es sind, welche sich in allen Gewässern finden und die sich somit auch in denen befunden haben werden, aus welchen sich die fraglichen Thonlager abgesetzt haben. Ich zweifle nicht im geringsten, dass man bei Auslaugung sehr grosser Thonmengen mit Wasser im Rückstand des Wasserauszugs auch geringe Spuren der anderen Salze finden wird, welche gewöhnlich Bestandtheile des Flusswassers und anderer ähnlicher Gewässer sind.

b) Da es nur sehr schwierig gelingt, die Thone mit Wasser vollständig auszulaugen, so wurden neue Portionen direct mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die erhaltenen Lösungen abfiltrirt.

In denselben liessen sich folgende Substanzen nachweisen:

Eisenoxyd, sehr deutlich,
Eisenoxydul, deutlich,
Manganoxydul, Spuren,
Kalk, in ziemlicher Menge,
Magnesia, in ziemlicher Menge,
Thonerde, sehr deutlich,
Natron, in höchst geringer Menge,
Schwefelsäure, deutlich,
Phosphorsäure, deutlich (mittelst molybdänsauren Ammons).

Der Rückstand enthielt: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali und Spuren von Natron.

c) Kocht man die Thone mit kohlensaurer Natronlösung, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, so bleibt eine mässige Menge einer durch organische Substanz gelblichbraun gefärbten Kieselsäure, welche beim Glühen weiss wird. Der so ausgekochte Thon giebt selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen mit kohlensaurer Natronlösung keine weitere Kieselsäure mehr ab.

d) Erhitzt man die Thone andauernd mit schwachverdünnter Schwefelsäure, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats, so wird der thonige Theil vollständig unter Abscheidung fast aller Kieselsäure zersetzt, welche gemengt mit Sand zurückbleibt und sich durch Auskochen mit kohlensaurer Natronlösung von diesem trennen lässt.

e) Erwärmt man die mit etwas Wasser übergossenen und darin zerfallenen Thone in Bechergläsern gelinde und bedeckt diese mit Uhrgläsern, an welchen unten Streifchen feuchten gerötheten Lackmuspapiers angeklebt sind, so bläuen sich diese nicht oder wenig, fügt man aber dem Thone etwas kohlensaures Natron hinzu, so bläut sich das Papier bald sehr deutlich. Die Thone enthalten somit ein Ammonsalz.

II. Quantitative Analyse.

1. Methode.

a) Die Thone wurden im Achatmörser auf's feinste zerrieben, dann bei 100° mehrere Tage lang getrocknet.

b) Eine Quantität von 1 bis 1,5 Grm. wurde mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronkalis im Platintiegel ein bis zwei Stunden lang geschmolzen, die Masse mit Wasser und Salzsäure aufgeweicht, die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Kieselsäurehydrat zur Trockne verdampft, der Rückstand unter Umrühren etwas stärker erhitzt, dann mit Salzsäure übergossen. Nach längerem Stehen setzte man Wasser zu, erwärmte andauernd, filtrirte die ausgeschiedene Kieselsäure ab, glühte und wog sie. Nach dem Glühen wurde die Kieselsäure in allen Fällen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und nur die Aufschlüsse benutzt, bei denen vollständige Lösung erfolgte.

c) Die salzsaure Lösung wurde im Wasserbade eingeengt, um den Ueberschuss an Säure zu entfernen, mit Wasser verdünnt, mit überschüssigem kohlensauren Baryt versetzt und damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digerirt, dann abfiltrirt.

d) Der aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt bestehende Niederschlag wurde, nach vollständigem Auswaschen, in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, und das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in zwei gleiche Theile α und β getheilt.

α) fällte man mit Ammon, filtrirte nach längerem Stehen in der Wärme, glühte, wog und fand so Thonerde + Eisenoxyd, —

β) versetzte man mit Weinsteinsäure, dann mit Ammon und fällte endlich aus der klaren Flüssigkeit das Eisen mit Schwefelammonium. Nach vollständigem Absitzen in verschlossenem Gefässe, und nachdem die überstehende Flüssigkeit rein gelb erschien, filtrirte man, löste das ausgewaschene Schwefeleisen in Salzsäure, oxydirte mit Salpetersäure, fällte mit Ammon und wog das geglühte Eisenoxyd. Die Thonerde ergab sich als α—β.

e) Das in c erhaltene Filtrat wurde mit Schwefelsäure versetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gab. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engte man etwas ein, (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden konnte) und versetzte mit Ammon und oxalsaurem Ammon. Der geringe Niederschlag von oxalsaurem Kalk wurde in schwefelsauren Kalk übergeführt und gewogen. Die Magnesia bestimmte man in dem eingeengten Filtrate mit phosphorsaurem Ammon nach Ammonzusatz.

f) Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine neue Portion des Thons mit der fünffachen Menge reinen Fluorbaryums gemengt, die Mischung in einem grossen Platintiegel mit reiner Schwefelsäure durchfeuchtet und alsdann andauernd erwärmt, bis alles Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas entfernt war; zuletzt erhitzte man etwas stärker, bis der Ueberschuss des Schwefelsäurehydrats grösstentheils entwichen war. Die Masse wurde nun mit Wasser gekocht, Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt und nach längerem Stehen filtrirt. Aus dem unter Zusatz von einer ganz geringen Menge reinen oxalsauren Ammons eingeengten Filtrat schied sich noch eine Spur oxalsaurer Kalk ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit, welche Kali und Magnesia enthielt, versetzte man mit etwas Schwefelsäure, verdampfte, glühte, löste den geringen Rückstand im Tiegel in Wasser und fügte etwas Chlorstrontium zu. Der schwefelsaure Strontian wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Platinchlorid im Wasserbad zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist behandelt, das Kaliumplatinchlorid entweder so gewogen, oder durch Glühen mit Oxalsäure zersetzt, und das Platin ausgewaschen und gewogen. Die Menge des Natrons, dessen Anwesenheit in der Wasserlösung nachweisbar ist, wenn man grössere Mengen auskocht, war in allen Fällen höchst gering, siehe unten.

g) Um die Quantität des nicht thonigen Theiles, das ist des Sandes, zu bestimmen, wurde eine dritte Portion des bei 100° getrockneten Thones in einer Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure, welche mit etwas Wasser verdünnt war, einen Tag lang erhitzt, zuletzt bis zum Verdampfen des Hydrats. Man fügte alsdann Wasser zu, filtrirte, süsste aus, glühte und wog

den Rückstand, welcher aus Sand und abgeschiedener Kieselsäure bestand. Derselbe wurde alsdann mit überschüssiger kohlensaurer Natronlösung zwei Mal andauernd gekocht, und der ungelöste Theil (der Sand) nach dem Abfiltriren ausgewaschen, geglüht und gewogen.

h) Die Bestimmung des Wassers wurde durch andauerndes und wiederholtes starkes Glühen im Platintiegel vollzogen; es ist ersichtlich, dass auf diese Art seine Menge um ein Unbedeutendes zu hoch gefunden werden musste, da bei dem Glühen die Spur organischer Materie zerstört und eine dem Gewicht nach höchst geringe Menge Salmiak ausgetrieben wurde.

i) Um die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron ausziehen lässt, wurden gewogene Mengen der einzelnen Thone mit einem Ueberschuss oben genannter Lösung ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und darin die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure bestimmt.

2. Analytische Belege.

Nr. I. Thon von Hillscheid.

a) 1,2866 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0665 = 5,17 p. C.

b) 1,3433 Grm. Thon gaben Kieselsäure 1,0348 = 77,034 p. C.
„ Eisenoxyd + Thonerde 0,2070 = 15,41 p. C.
„ Eisenoxyd 0,0182 = 1,355 p. C.
„ schwefelsauren Kalk 0,0114 = 0,35 p. C. Kalk.
„ pyrophosphors. Magnesia 0,0175 = 0,47 p. C. Magnesia.

c) 0,5977 Grm. Thon gaben Platin 0,0156 = 1,26 p. C. Kali.

d) 1,2337 Grm. Thon gaben mit Schwefelsäure behandelt 0,963 = 78,08 p. C. Rückstand, und nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron 0,7027 = 56,95 p. C. Sand.

Nr. II. Thon von Bendorf.

a) 0,6076 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0286 Grm. = 4,707 p. C.

b) 1,0610 Grm. Thon gaben Kieselsäure 0,8004 = 75,439 p. C.
„ Thonerde + Eisenoxyd 0,1934 = 18,227 p. C.
1,0610 Grm. Thon gaben Eisenoxyd 0,0120 = 1,131 p. C.
„ schwefelsauren Kalk 0,0123 = 0,477 p. C. Kalk.
„ pyrophosphors. Magnesia 0,0090 = 0,311 p. C. Magnesia.

c) 0,6430 Grm. Thon lieferten 0,0172 Kaliumplatinchlorid = 0,515 p. C. Kali.

d) 1,8208 Grm. Thon hinterliessen, mit Schwefelsäure behandelt, 1,4005 Grm. = 76,91 p. C., nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron blieben zurück 0,8631 = 47,40 p. C.

Nr. III. Thon von Baumbach.

a) 1,6358 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,1089 = 6,65 p. C.

b) 1,3579 Grm. Thon gaben Kieselsäure 0,8525 = 62,78 p. C.
„ Eisenoxyd + Thonerde 0,3630 = 26,73 p. C.
„ Eisenoxyd 0,0170 = 1,25 p. C.
„ schwefelsauren Kalk 0,0117 = 0,36 p. C. Kalk.
„ pyrophosphors. Magnesia 0,0178 = 0,47 p. C. Magnesia.

c) 0,5298 Grm. gaben Kaliumplatinchlorid 0,0690 = 2,51 p. C. Kali.

d) 1,3724 Grm. hinterliessen, mit Schwefelsäure behandelt, 0,8641 = 62,96 p. C. und nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron 0,2223 = 16,2 p. C.

Nr. IV. Thon von Grenzhausen.

a) 1,4068 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0900 = 6,39 p. C.

b) 1,1247 Grm. gaben Kieselsäure 0,7680 = 68,28 p. C.
„ Thonerde + Eisenoxyd 0,2450 = 21,78 p. C.
„ Eisenoxyd 0,0202 = 1,78 p. C.

c) 1,3021 Grm. gaben schwefelsauren Kalk 0,0198 = 0,61 p. C. Kalk.
„ 0,0184 pyrophosphors. Magnesia = 0,52 p. C.

d) 0,5710 Grm. gaben Kaliumplatinchlorid 0,0696 = 2,35 p. C. Kali.

e) 3,1174 Grm. gaben, mit Schwefelsäure behandelt 2,1551 = 69,13 p. C. Rückstand und nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron 0,9237 = 29,63 p. C.

Nr. V. Thon von Ebernhahn.

a) 1,1262 Grm. bei 100° getrockneter Thon gaben Glühverlust 0,0757 = 6,72 p. C.
gaben Kieselsäure 0,7298 = 64,80 p. C.
„ Thonerde + Eisenoxyd 0,2950 = 26,19 p. C.
„ Eisenoxyd 0,0194 = 1.72 p. C.

b) 0,7233 Grm. gaben schwefelsauren Kalk 0,0190 = 1,08 p. C. Kalk.
„ 0,0177 pyrophosphors. Magnesia = 0,87 p. C. Magnesia.

c) 1,3462 Grm. gaben 0,021 Kaliumplatinchlorid = 0,29 p. C. Kali.

d) 1,9155 Grm. gaben mit Schwefelsäure behandelt 1,2336 = 64,4 p. C. und nach dem Auskochen mit kohlensaurem Natron 0,3603 = 18,29 p. C.

3. Resultate.

Ich gebe dieselben in folgenden Uebersichten:

a) Procentische Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Thone ohne Rücksicht auf Verbindungsform.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Kieselsäure	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80
Thonerde	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47
Eisenoxyd*)	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72
Kalk	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08
Magnesia	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87
Kali	1,26	0,52	2,51	2,35	0,29
Wasser	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72
	99,69	99,68	99,50	99,93	99,95

*) Diese Rubrik enthält auch das Eisenoxydul berechnet auf Oxyd.

Hierzu kommen noch die in höchst geringer Menge vorhandenen, durch die qualitative Analyse nachgewiesenen Stoffe:

Natron,*) Manganoxydul, Ammon, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, organische Materie.

b) Angabe des bei Behandlung der bei 100° getrockneten Thone mit Schwefelsäure ungelöst Bleibenden in Procenten.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Sand	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Ausgeschiedene Kieselsäure	21,13	29,51	46,76	39,50	36,11
Zusammen	78,08	76,91	62,96	69,13	64,40

Man ersieht aus der Vergleichung der Summe des in Schwefelsäure Unlöslichen mit dem Gehalte an Kieselsäure in a, dass der in b angeführte Sand reiner oder fast reiner Quarzsand ist.

c) Angabe der aus den Thonen durch Auskochen mit kohlensaurer Natronlösung ausziehbaren Kieselsäure.

Freie Kieselsäure	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98

d) Uebersicht der Kieselsäure in den bei 100° getrockneten Thonen, in Hinsicht auf die verschiedenen Zustände, in welchen sie vorkommt, so weit sich diess durch Zusammenstellung der Resultate der chemischen und mechanischen Analyse feststellen lässt.

	I. von Hillscheid.	II. von Bendorf.	III. von Baumbach.	IV. von Grenzhausen.	V. von Ebernhahn.
Kieselsäure in Form von Streusand**)	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81
von Staubsand**)	11,40	12,64	7,07†	12,45	9,89
feinsten, mit dem Thon abschlämmbaren Sandes***)	20,64	23,37	0,00	9,27	1,59
Summe des Sandes	56,95	47,40	16,20	29,63	18,29
Kieselsäure in Form von Hydrat	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98
Kieselsäure mit Basen verbunden	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53
Gesammtsumme	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80

*) Um von der Quantität des Natrons eine deutlichere Vorstellung zu erhalten, wurde dieselbe bei Thon I. bestimmt. Man erhielt 0,33 p. C.

**) Durch die mechanische Analyse direct gefunden. Der Grund, weshalb diese Zahlen etwas höher sind, als die oben angeführten, liegt darin, dass jene sich auf lufttrockenen, diese auf bei 100° getrockn. Thon beziehen.

***) Ergiebt sich, wenn man die Summe des Streu- und Staubsandes von der in b angegebenen Gesammtmenge des Sandes abzieht.

†) Durch Abziehen des Streusandes vom Gesammtsand erhalten. Die bei der mechanischen Analyse erhaltene Zahl ist etwas höher, ein Zeichen, dass bei dem daselbst erhaltenen Staubsand noch etwas Thon war.

e) Procentische Zusammensetzung der Thone nach Abzug des Sandes und der in Form von Hydrat vorhandenen Kieselsäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	45,30	52,74	55,40	54,43	56,48
Thonerde	34,08	33,41	31,04	28,85	30,36
Eisenoxyd	3,27	2,20	1,51	2,57	2,14
Kalk	0,87	0,94	0,43	0,87	1,34
Magnesia	1,14	0,61	0,57	0,75	1,08
Kali	3,05	1,01	3,05	3,39	0,36
Wasser	12,29	9,08	8,00	9,13	8,24
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Zu je 100 Thon gehörender Sand	137,03	92,09	19,60	42,70	22,68
Zu je 100 Thon gehöriges Kieselsäurehydrat	3,59	2,19	1,36	1,40	1,30
Summe, je 100 sandfreien Thon enthaltend	240,62	194,28	120,96	144,10	123,98

D. Chemische Constitution.

Die Thone, auch wenn man sie, wie es in der letzten Uebersicht gethan, nach Abzug von Sand und Kieselsäurehydrat betrachtet, stellen doch noch immer keine reinen chemischen Verbindungen dar, sondern Gemenge von reinem Thon (wasserhalhaltiger kieselsaurer Thonerde) mit dem feinsten Pulver von unverwitterten und halbverwitterten kieselsauren Doppelsalzen, als deren eine Basis Thonerde und Eisenoxyd betrachtet werden kann, während Kalk, Magnesia, Kali, Eisenoxydul die andere darstellt.

Da man nun die Zusammensetzung der letztgenannten Beimischungen nicht kennt, so lässt sich aus den vorhandenen fremdartigen Basen deren Menge nicht berechnen und so die Zusammensetzung des reinen Thons mit vollkommener Gewissheit nicht ermitteln.

Am wenigsten würde man diess Ziel erreichen, wenn man die fremden Basen (Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali) als solche von der Zusammensetzung des Thones abziehen und den Rest als reinen Thon betrachten wollte; denn wenngleich man die Zusammensetzung der beigemengten Körper nicht genau kennt, so ist doch soviel gewiss, dass die genannten Basen in Verbindung mit Kieselsäure und in der Regel auch mit Thonerde und Wasser vorhanden sind.

Ungleich richtiger verfährt man, wenn man die Quantitäten der Thonerde und Kieselsäure, wie sie in dem sand- und kieselsäurehydratfreien Thon vorkommen, geradezu mit einander vergleicht; denn wenn schon die so sich ergebenden Zahlen nicht der völlig richtige Ausdruck sind für die im reinen Thon vorkommenden Verhältnisse, so werden sie doch nicht weit davon abweichen, indem einerseits die Menge der beigemengten fremden Silicate nicht sehr gross ist, andererseits angenommen werden kann, dass in denselben Kieselsäure und Thonerde in keinem allzu abweichenden Verhältnisse vorhanden sein werden.

Anders ist es mit dem Wasser; denn offenbar wird solches bei der Thonbildung aufgenommen, und es muss daher seine Menge in den Thonen ungleich grösser sein, als sie in den ursprünglichen Silicaten war, aus deren Verwitterung jene hervorgingen, und deren unverwitterte oder halb verwitterte Ueberreste wir in denselben noch antreffen.

Wenn man daher, wie ich es jetzt thun will, zur Feststellung des Aequivalentverhältnisses zwischen Kieselsäure, Thonerde und Wasser die Sauerstoffmengen derselben vergleicht, so muss man von vorn herein darauf gefasst sein, nur bei Kieselsäure und Thonerde Zahlen zu erhalten, welche dem Verhältnisse im reinen Thon nahe kommen, während die dem Wasser entsprechenden jedenfalls zu niedrig ausfallen müssen.

Ich wähle zur Begründung der Constitution die drei reineren Thone III., IV. und V. und gebe in der folgenden Uebersicht die betreffenden Sauerstoffgehalte.

	III.		IV.		V.	
		Sauerstoff.		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Kieselsäure	55,40	28,81	54,43	28,30	56,48	29,37
Thonerde	31,04	14,52	28,85	13,50	30,36	14,21
Wasser	8,00	7,11	9,13	8,11	8,24	7,33

Setzt man die Sauerstoffmenge der Kieselsäure gleich 6, so erhält man für die drei Thone folgende Verhältnisse:

	Kieselsäure	:	Thonerde	:	Wasser.
III.	6	:	3,02	:	1,48
IV.	6	:	2,86	:	1,72
V.	6	:	2,90	:	1,49

Fasst man diese ins Auge, so kann man über das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff in der Kieselsäure und dem in der Thonerde nicht zweifelhaft sein, es ist 6 : 3, und die kieselsaure Thonerde in den genannten Thonen ist somit *neutrale* und hat die Formel

$$Al_2O_3, 3SiO_2 \text{ oder } (Al_2O_3, 2SiO_3)$$

somit eine ganz andere, als die von Forchhammer, so wie von Brogniart und Malaguti für den thonigen Theil des Kaolins aufgestellte ($3Al_2O_3, 4SiO_3 + 6HO$ oder $Al_2O_3, 2SiO_2 + 2HO$), oder die von Forchhammer für den Kaolin von Passau angenommene, $2Al_2O_3, 3SiO_3 + 6HO$ oder die von Brogniart und Malaguti für manche Kaoline aufgestellte $Al_2O_3, SiO_3 + 2HO$.

Weniger sicher liegt das Aequivalentverhältniss bei dem Wasser vor Augen; berücksichtigt man aber das in Hinsicht darauf oben Gesagte, so wird es begründet erscheinen, wenn man die Sauerstoffmenge im Wasser zu $^2/_3$ der in der Thonerde enthaltenen annimmt und somit für den in den untersuchten Thonen enthaltenen reinen Thonen die Formel:

$$Al_2O_3, 3SiO_2 + 2HO$$

aufstellt.

Die ihr entsprechende procentische Zusammensetzung ist folgende:

Kieselsäure	57,14
Thonerde	31,72
Wasser	11,14
	100,00

Die Entstehung der fraglichen Thone gedenke ich in einer folgenden Arbeit zu behandeln.

XII.

Untersuchungen über das Kobalt.*)

Von

E. Fremy.

(Im Auszuge aus *Ann. de chim. et de phys. XXXV*, 257, *Jul.* 1852.)

Obgleich das Kobalt in mehrfacher Beziehung Analogieen mit Eisen, Mangan und Chrom zeigt, entfernt es sich doch von diesen Metallen durch die Reihe seiner Oxydationsstufen und durch die Eigenschaften seiner Oxyde. So unterscheidet sich das Kobaltsesquioxyd Co_2O_3 in allen Verhältnissen von den Sesquioxyden des Eisens und Chroms und ist keine salzfähige Basis; wenigstens ist die Existenz von Kobaltsesquioxydsalzen zweifelhaft. Man kennt keine höhere Oxydationsstufe des Kobalts, als die von der Formel Co_2O_3; die Angaben mehrerer Chemiker über die Bildung einer der Eisen-Mangan- und Chromsäure entsprechenden Verbindung CoO_3 sind durch weitere Untersuchungen nicht bestätigt worden und auch Fremy's Versuche zur Erzeugung derselben sind fruchtlos geblieben.

Die Chemiker nehmen allgemein an, dass zwischen Kobalt und Nickel so grosse Analogieen existiren, wie zwischen Kalium und Natrium, Baryum und Strontium. Dennoch bieten beide Metalle in ihren Oxyden ziemlich zahlreiche Schwierigkeiten dar, wenn man sie einander zu nähern versucht. So ist das auf nassem Wege erhaltene Nickeloxydul beständig und oxydirt sich an der Luft nicht, während das Kobaltoxydul rasch Sauerstoff absorbirt und sich in ein intermediäres sauerstoffreicheres Oxyd verwandelt. Fremy's Untersuchungen führen noch zu andern wesentlichen Unterschieden zwischen den Kobalt- und Nickeloxydulsalzen.

Kobaltoxydul.

Der rosenrothe Niederschlag, welchen Kali und Natron in löslichen Kobaltsalzen, als schwefelsaurem, salpetersaurem Kobalt

*) Eir kurzer Auszug von Fremy aus dieser Abhandlung findet sich in d. Journ. Bd. LV, 460.

und Chlorkobalt erzeugen, ist nicht, wie man allgemein annimmt, reines Kobaltoxydul, selbst wenn man einen Ueberschuss an Alkali angewendet und das Hydrat mit kochendem Wasser ausgewaschen hat, sondern enthält eine gewisse Menge der Säure des Kobaltsalzes und eine beträchtliche Quantität des zur Fällung angewendeten Alkalis. Diese Beobachtung kann für die chemische Analyse Wichtigkeit haben. Da man zur Bestimmung des Kobalts das Metall mittelst Kali oder Natron als Oxydulhydrat präcipitirt und das Oxyd immer durch Wasserstoffgas reducirt, so erhält man stets einen Ueberschuss, der von dem anhängenden Alkali herrührt.

Die Anwesenheit von Alkali in dem präcipitirten Oxyde ist leicht nachzuweisen, wenn man das reducirte Metall mit rothem Lackmuspapier in Berührung bringt.

Die einzige zu einer genauen Bestimmung des Kobalts geeignete und von Fremy bei allen Analysen befolgte Methode ist die, das Metall in ein Salz überzuführen, welches durch Wasserstoff unmittelbar reducirt wird, es demnach im metallischen Zustande ohne Anwendung von Alkali zu bestimmen.

Jedoch lässt es sich vielleicht auch als schwefelsaures Kobalt bestimmen, wegen der grossen Beständigkeit dieser Verbindung, und fürchtet man in diesem Falle eine basische Verbindung zu erhalten, so ist es immer leicht, die Menge der Schwefelsäure mittelst Baryt zu bestimmen, die Differenz giebt dann das Kobaltoxydul.

Intermediäres Kobaltoxyd.

Fremy's Untersuchungen bestätigen die Angaben von Rammelsberg, dass dieses Oxyd, was man mit der grössten Leichtigkeit erhält und das einzige ist, über dessen Zusammensetzung sich kein Zweifel erheben kann, in seiner Formel dem Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 entspricht; der schwarze Rückstand, welchen man beim Glühen des salpetersauren Kobaltoxyds erhält, ist das Oxyd Co_3O_4.

Somit lässt sich annehmen, dass das Kobaltoxyd Co_3O_4 ein sehr beständiger Körper ist und dass diese Oxydationsstufe in gewissen Fällen zur Bestimmung des Kobalts dienen kann.

Das aus einem Kobaltsalze durch überschüssiges Kali in der Kälte gefällte Präcipitat, in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche

mehrere Monate hindurch aufbewahrt, hatte rasch unter Sauerstoffabsorption eine braune Farbe angenommen; die Analyse ergab, dass es eine Verbindung von Kobaltoxydulhydrat mit einer gewissen Menge Kali war. Das Hydrat hatte zur Formel

$$Co_3O_4, 7HO.$$

Das magnetische Kobaltoxyd löst sich in einigen schwachen Säuren, vorzüglich in Essigsäure; es bildet braune Salze von geringer Beständigkeit; doch hat Fremy auch grüne Salze dargestellt, welche gleichfalls dieses Oxyd zur Basis haben.

Allgemeine Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze.

Ammoniak fällt, wie bekannt, anfangs die Kobaltsalze, löst aber im Ueberschuss angewendet den gebildeten Niederschlag wieder auf mit mahagonibrauner Farbe.

Die Phänomene, welche sich bei dieser Reaction erzeugen, sind sehr complicirt und sind abhängig von der atmosphärischen Luft, der Concentration der Flüssigkeit und der Natur des angewendeten Salzes.

Löst man ein lösliches Kobaltsalz in einer grossen Menge Wasser und zersetzt es durch Ammoniak, so färbt sich die Lösung anfangs grün oder blau, bald trübt sie sich und entfärbt sich unter Abscheidnng eines sehr schön grünen Niederschlages; hat man keinen grossen Ueberschuss von Ammoniak angewendet, so enthält die filtrirte Lösung oft keine Spur mehr von Kobalt und es wird durch Schwefelammonium nichts gefällt. Die grünen Niederschläge, welche sich bei dieser Reaction bilden, sind basische Kobaltsalze, die sich in Säuren oder in überschüssigem Ammoniak lösen.

2. Die mit einem Ueberschuss von Ammoniak bei Abschluss der Luft behandelten Kobaltsalze geben Doppelverbindungen von Ammoniak und den Salzen des Oxyduls, welche im Allgemeinen blassrosenroth gefärbt und oft durch ihre schöne Krystallisation merkwürdig sind. Sie absorbiren Sauerstoff, indem sie sich bräunen, lösen sich in Ammoniak ohne Zersetzung, aber werden unmittelbar durch reines Wasser zersetzt unter Bildung basischer grüner Salze.

Fremy nennt diese Verbindungen Ammoniak-Kobaltsalze *(sels ammoniacobaltiques)*.

3. Wird ein Kobaltsalz, in Ammoniak gelöst, der Luft ausgesetzt, so absorbirt es schnell Sauerstoff, indem es sich braun färbt, und dann neue Salze erzeugt, in welchen die Säuren durch neue quaternäre Basen gesättigt sind, deren Elemente in Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kobalt bestehen, und alle mehr Sauerstoff enthalten, als Kobaltoxydul.

Die Basen, welche diese neuen Salze bilden, enthalten die Elemente des Ammoniaks und höhere Kobaltoxyde Co_2O_3 und CoO_2; demnach besitzt das Ammoniak die sehr merkwürdige Eigenschaft, eine Ueberoxydation des Kobalts zu bewirken, die durch keine andere Methode hervorgebracht und durch die Formel CoO_2 dargestellt wird.

Diese Salze werden von Fremy allgemein *überoxydirte Ammoniak-Kobaltsalze* genannt (*sels ammoniacobaltiques suroxygénés*).

Das nämliche Kobaltsalz kann in Gegenwart von Ammoniak und Sauerstoff mehrere überoxydirte Ammoniak-Kobaltsalze bilden, welche sich von einander durch die Menge des Sauerstoffs und Ammoniaks unterscheiden.

Die Eigenschaft des Kobaltoxyduls, unter dem Einflusse des Ammoniaks sich wie eine organische Substanz zu oxydiren und hierauf mit den Elementen dieses Alkali verbunden zu bleiben, ist in jeder Beziehung characteristisch für das Kobalt und wird am Nickel nicht beobachtet. Die in Ammoniak gelösten Oxydule des Eisens und Mangans oxydiren sich zwar auch unter Bildung von Sesquioxyden, aber diese Körper bleiben nicht mit den Säuren in Verbindung und schlagen sich rasch nieder.

Zur Kenntniss der Charactere und der Darstellung der Reihen, welche zusammen die Classe der überoxydirten Ammoniak-Kobaltsalze bilden, so wie über deren Namen möge folgendes dienen.

1. Ein ammoniakalisches Kobaltsalz unter weiter anzugebenden Umständen der Luft ausgesetzt, bildet krystallisirbare Salze von olivenbrauner Farbe und durch die interessante Eigenschaft ausgezeichnet, unter Aufbrausen sich zu zersetzen, wenn man sie mit reinem Wasser in Berührung bringt und reines Sauerstoffgas zu entwickeln. Mit Beziehung hierauf nennt sie Fremy *Oxykobaltiaksalze* (*sels d'oxycobaltiaque*).

Das Wort *Kobaltiak (cobaltiaque)*, welches die Namen von allen überoxydirten Ammoniakkobaltsalzen bildet, soll die Gegenwart von Kobalt, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Basen dieser Salze anzeigen; zur Unterscheidung der Reihen von einander dienen die dem Worte Kobaltiak beigefügten, die gewöhnliche Farbe der Salze bezeichnenden Hülfsworte.

2. Die Oxykobaltiaksalze, durch reines oder besser saures Wasser zersetzt, erzeugen eine Reihe von Salzen, welche durch ihre schöne gelbe Farbe bemerkenswerth sind; Fremy nennt sie *Luteokobaltiaksalze (sels de lutéocobaltiaque)*.

3. Die Ammoniakkobaltsalze lange Zeit der Luft ausgesetzt, werden alle braun; sie führen dann den Namen *Fuskobaltiaksalze (sels de fuscobaltiaque)*.

4. Die ammoniakalischen Lösungen der Kobaltsalze, der Luft ausgesetzt und dem Einfluss überschüssigen Ammoniaks, zersetzen sich unter Bildung einer Reihe von Salzen, welche sehr lebhafte Farben zeigen, gewöhnlich ins Rothe oder Rosenrothe spielend. Sie werden bezeichnet *Roseokobaltiaksalze (sels de roséocobaltiaque)*.

Allgemeine Charactere und Art der Darstellung der Ammoniak-Kobaltsalze.

Die Ammoniak-Kobaltsalze gehen hervor aus der Verbindung des Ammoniaks mit löslichen oder unlöslichen Kobaltoxydulsalzen. Heinr. Rose stellte sie durch Einwirkung von Ammoniakgas auf pulverisirte Kobaltsalze dar; Fremy dagegen, indem er eine Ammoniaklösung auf eine Kobaltsolution unter Luftabschluss einwirken liess, erhielt in etlichen Fällen mit den von H. Rose dargestellten übereinstimmende Salze, in andern Fällen dagegen solche, die sich von ihnen in der Zusammensetzung entfernen.

Diese Salze sind häufig krystallisirbar und fast immer blassrosenroth gefärbt; sie krystallisiren in einer Ammoniaklösung ohne sich zu zersetzen; in Berührung mit reinem Wasser aber werden sie augenblicklich zersetzt unter Abscheidung eines unlöslichen basischen Salzes. Geschieht die Zersetzung bei Luftabschluss und in ausgekochtem Wasser, so erhält man ein bläuliches basisches Salz, welches Kobaltoxydul enthält; dagegen bei

Zersetzung in lufthaltigem Wasser ein grünliches basisches Salz, welches ein höheres Oxyd enthält, das magnetisches Kobaltoxyd Co_3O_4 zu sein scheint.

Salpetersaures Ammoniak-Kobalt.

Das zu den Versuchen angewendete salpetersaure Kobalt wurde durch Auflösen von reinem kohlensauren Kobaltoxydul in reiner Salpetersäure dargestellt, durch Krystallisatian gereinigt, in der Leere getrocknet und dann analysirt.

Die Analyse ergab die Formel:

$$CoO, NO_5 + 5HO.$$

Wenn man überschüssiges Ammoniak in eine concentrirte Lösung salpetersauren Kobalts giesst, so entsteht, beim Abschluss der Luft, anfangs ein grüner oder blauer Niederschlag von basischem Kobaltsalz, welcher sich dann im Ueberschusse des Alkalis löst; die Flüssigkeit färbt sich darauf weinroth und setzt sehr bald rosenrothe Krystalle von salpetersaurem Ammoniakkobalt ab.

Diess Salz muss mit Ammoniak sehr rasch ausgewaschen werden, um den Sauerstoff der Luft abzuhalten und wird dann in der Leere getrocknet.

Es ist rosenroth, vollständig geruchlos; Wasser zersetzt es unter Entwicklung von Ammoniak und anfänglicher Umwandlung in basisches grünes in Wasser unlösliches Salz, das sich jedoch weiterhin in dem ammoniakalischen Wasser löst und eine an der Luft sich bräunende Lösung giebt. Die Alkalien treiben das Ammoniak, aus unter Präcipitation von Kobaltoxydulhydrat. Wärme zersetzt es, indem das Oxyd Co_3O_4 zurückbleibt.

Die Analyse ergab die Formel:

$$CoO, NO_5, NH_3 + 2HO.$$

	Gef.	Ber.
Co	= 19,1	18,4
N	= 36,1	35,0
NH_3	= 31,6	31,8
H	= 6,9	6,8

Ammoniakkobaltchlorür.

Chlorkobalt und Ammoniak, unter den angegebenen Bedingungen gemischt, geben anfangs eine bläulich grüne Fällung, die

sich in überschüssigem Ammoniak rasch mit rosenrother Farbe löst; hierauf erscheinen in der Lösung oktaedrische, wenig gefärbte Krystalle, die in etlichen Tagen eine beträchtliche Grösse erlangen. Sie werden gleichfalls mit Ammoniak gewaschen und in der Leere getrocknet.

Dieses Salz löst sich in Ammoniak ohne Zersetzung, in reinem Wasser wandelt es sich aber sofort in grünliches Subchlorür um, entsprechend den unter denselben Umständen sich bildenden basischen salpetersauren und schwefelsauren Salzen.

Die Analyse gab die Formel:

$$CoCl, 3NH_3 + HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 24,1	p. C.	24,2
Cl	= 30,0	„	28,3
NH_3	= 40,8	„	40,8

Schwefelsaures Ammoniakkobalt.

Das den vorstehenden Salzen entsprechende schwefelsaure Ammoniakkobalt CoO, SO_3, NH_3 wurde nicht krystallisirt erhalten. Seine Lösung ist roth, es scheint sehr löslich in ammoniakalischer Flüssigkeit, übrigens hat die Lösung alle Eigenschaften dieser Reihe von Salzen.

Alkohol fällt zwar schwefelsaures Ammoniakkobalt, aber es verliert dabei einen Theil des Ammoniaks.

H. Rose hat übrigens dasselbe Salz nach seiner oben bezeichneten Methode dargestellt.

Allgemeine Eigenschaften und Darstellung der Oxykobaltiaksalze.

Fremy stellt die Oxykobaltiaksalze dar, indem er die Ammoniakkobaltsalze der Luft aussetzt. Die Lösung, anfangs rosenroth, wird unter Absorption von Sauerstoff braun und bedeckt sich häufig mit einer krystallinischen Decke von Oxykobaltiaksalz. Auf diese Weise erzeugen sich die salpetersauren und schwefelsauren Salze dieser Reihe. Ist das Oxykobaltiaksalz löslich, wie das Chlorwasserstoffsalz, so ist seine Darstellung nicht möglich, da es sich bei dem langsamen Verdampfen unter der Luftpumpe zersetzt.

Diese Salze sind im Allgemeinen wenig in einer ammonia-

kalischen Flüssigkeit löslich; sie sind von Farbe olivenbraun; sie besitzen die characteristische Eigenschaft, sich in kaltem, rascher in kochendem Wasser mit Aufbrausen zu zersetzen, unter Entwicklung reinen Sauerstoffgases. Bei dieser Zersetzung wird die Lösung stark ammoniakalisch und scheidet ein grünes basisches Salz mit der Basis Co_3O_4 ab. Dieses basische Salz kann sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft wieder in der ammoniakalischen Flüssigkeit auflösen und eine braune Lösung bilden, deren Zusammensetzung später angegeben wird.

Salpetersaures Oxykobaltiak.

Obwohl schon Brugnatelli, Pfaff etc. beobachteten, dass das Kobaltoxydul des salpetersauren Salzes unter dem Einflusse des Ammoniaks sich höher oxydirte, wie sie annahmen, zu Kobaltsäure, und L. Gmelin ein salpetersaures Salz dargestellt hat, dessen Zusammensetzung später angegeben wird, so ist doch diesen Beobachtern die wahre Natur der Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische salpetersaure Kobaltlösung bilden, entgangen.

Setzt man eine concentrirte ammoniakalische salpetersaure Kobaltlösung der Luft aus, so bedeckt sie sich mit einer von kleinen glänzenden Prismen, die im feuchten Zustande braun erscheinen, gebildeten Krystalldecke. In der Leere getrocknet werden diese Krystalle oft grün; doch scheint diese schwer zu vermeidende grüne Färbung nur oberflächlich zu sein und muss einer Veränderung, welche die feuchte Luft veranlasst, zugeschrieben werden.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist in einer heissen ammoniakalischen Flüssigkeit löslich, und setzt sich aus dieser Lösung in oft ziemlich grossen Prismen wieder ab. Reines Wasser zersetzt es, selbst in der Kälte, unter sehr bald erfolgender lebhafter Entwicklung reinen Sauerstoffgases; die Entwicklung ist noch heftiger, wenn man die Lösung zum Kochen erhitzt.

Zugleich mit Sauerstoff bildet sich ein grünes basisches salpetersaures Kobaltsalz und eine beträchtliche Menge Ammoniak; diese ammoniakalische Lösung löst das basische Salz wieder und erzeugt unter dem Einflusse der Luft eine braune Flüssigkeit.

Das salpetersaure Oxykobaltiak ist deliquescirend und zersetzt sich an feuchter Luft, es muss daher in luftverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Bis auf 200° erhitzt zersetzt es sich mit einer Art von Detonation, entwickelt Ammoniak, Wasser, röthliche Dämpfe und lässt als Rückstand Co_3O_4.

Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte, entwickelt Sauerstoff, erzeugt schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kobaltoxydul.

Fremy hat mit Benutzung dieser Zersetzungsweise den im Salze befindlichen Sauerstoff durch Messung bestimmt.

Schweflige Säure zersetzt es, sich in Schwefelsäure umwandelnd, Salzsäure zersetzt es gleichfalls in der Kälte, entwickelt Chlor, bildet Kobaltchlorür und Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Schwefelwasserstoff entwickelt Sauerstoff und erzeugt Schwefelkobalt.

Oxalsäure wird durch das Salz nicht in Kohlensäure verwandelt; sie entwickelt Sauerstoff und giebt oxalsaures Kobalt.

Kalilauge entwickelt in der Kälte Sauerstoff und bildet anfangs eine braune Lösung; beim Erwärmen jedoch erzeugt sich Ammoniak und Kobaltsesquioxyd; diese Reaction beweist, dass das betreffende Kobaltsalz ein sauerstoffreicheres Oxyd enthält, als Kobaltsesquioxyd.

Die andern Reagentien wirken nur durch ihr Wasser, entwickeln Sauerstoff und Ammoniak; jedoch färbt Schwefelammonium das Salz schwarz, ohne Sauerstoffentwicklung hervorzubringen.

Die organischen Körper, wie Alkohol, Aether sind ohne Einwirkung.

Die so eben beschriebenen Reactionen zeigen, dass diess Salz höher als Kobaltoxydul, oder selbst als Kobaltsesquioxyd oxydirt zu sein scheint. Die Entwicklung von Sauerstoff kann aber verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden.

1. Sie kann von der Gegenwart einer Verbindung NH_2 herrühren, welche sich unter dem Einflusse des Wassers in NH_3 umwandelt; ein Theil des Sauerstoffs des Wassers würde sich entwickeln und der andere vom Kobaltoxydul unter Verwandlung in Kobaltsesquioxyd gebunden werden.

2. Man könnte selbst annehmen, dass das Salz eine hö-

her oxydirte Stickstoffsäure, als Salpetersäure enthalte, die sich mit Wasser zersetzte.

3. Man kann annehmen, dass das Salz ein Oxyd CoO_2 enthalte, welches unter mehrern Einflüssen, sich in Sesquioxyd und Sauerstoff zersetzte.

4. Man kann endlich das Salz betrachten als eine Verbindung von Salpetersäure mit einer quaternären Basis, welche unter sehr schwachen Einflüssen sich in Kobaltsesquioxyd, in Sauerstoff und Ammoniak zersetzt.

Fremy hält die letztere Ansicht für rationeller als die andern.

Analyse. Die Analysen dieses Salzes und der andern überoxydirten Ammoniakkobaltsalze sind von Fremy fast immer nach folgenden Methoden ausgeführt worden.

1. Das Kobalt wurde durch Erhitzen des salpetersauren Salzes in einem Strome reinen und trocknen Wasserstoffs bestimmt.

2. Die Bestimmung des Stickstoffs der Salpetersäure oder des Ammoniaks geschah nach der gewöhnlichen Methode, durch Zersetzen des Salzes mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer und Bestimmung des Stickstoffs nach dem Volumen.

3. Das Ammoniak wurde durch Zersetzung des Salzes mit Kali bestimmt; das Gas wurde in einer Lösung von Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt aufgefangen und nun mittelst Zuckerkalk bestimmt. (Methode von Peligot.)

4. Der Wasserstoff wurde als Wasser durch Glühen des Salzes mit Kupferoxyd und Kupfer bestimmt.

5. Zur Bestimmung des Sauerstoffs wurde das Salz in einem Schwefelsäure enthaltenden Apparate erhitzt, dessen Gewicht bekannt und der so eingerichtet war, dass nur trockner Sauerstoff sich entwickeln konnte. Nach beendigtem Versuche wurde mittelst eines Aspirators durch atmosphärische Luft der Sauerstoff im Apparate verdrängt.

Ausserdem bestimmte Fremy den Sauerstoff, indem er ein bekanntes Gewicht Salz in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzte, nach dem Volumen, eine Methode, welche von Fremy auch bei der Bestimmung der Zusammensetzung des eisensauren Kalis angewendet worden war. In dem vorliegenden Falle muss jedoch ein Ueberschuss

an Säure angewendet werden, um den sich entwickelnden Ammoniaküberschuss zu sättigen, weil von der ammoniakalischen Kobaltlösung, so wie sie sich abkühlt, ein Theil des Gases absorbirt wird.

Es ist nicht möglich, den Gehalt des salpetersauren Oxykobaltiaks an Sauerstoff zu bestimmen, indem man das Volumen des Sauerstoffs, welches ein bekanntes Gewicht dieses Salzes unter dem Einflusse von Ammoniak absorbirt, misst, weil bei der directen Einwirkung desselben sich in verschiedenem Grade oxydirte Salze bilden, und die Concentration der Lösung das Verhältniss des absorbirten Sauerstoffs verändert.

Fremy leitet aus der Analyse die Formel ab:

$$Co_2O_4, 2NO_5, 5NH_3, 2HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 19,2—22,0	p. C.	19,5
H	= 5,1— 5,3	„	5,6
O	= 4,8— 5,6	„	5,3
N	= 29,0—31,3	„	32,0
NH_3	= 26,8—28,5	„	28,1

Schwefelsaures Oxykobaltiak.

Um dieses Salz nach einer sichern Methode zu erhalten muss man Ammoniak langsam mit schwefelsaurem Kobalt verbinden, um die Temperaturerhöhung bei der Verbindung des Ammoniaks mit dem Salze möglichst zu vermeiden, und vorzüglich nur eine kleine Quantität Sauerstoff auf die Lösung des schwefelsauren Ammoniakkobalts einwirken lassen. Man bringt daher am besten in eine Flasche Ammoniak, und darauf Krystalle von schwefelsaurem Kobalt, welche sich langsam im Ammoniak lösen; indem man nun die Flasche öffnet und von Zeit zu Zeit die darin enthaltene Luft, deren Sauerstoff absorbirt ist, erneuert, sieht man die Oberfläche der Flüssigkeit sich allmählich mit ziemlich grossen Prismen von schwefelsaurem Oxykobaltiak bedecken.

Diess Salz krystallisirt in olivenbraunen Prismen, welche nicht deliquescirend scheinen; es löst sich ohne Zersetzung in einer ammoniakalischen Flüssigkeit, wird aber durch Waschen sofort zersetzt in derselben Weise, wie das salpetersaure Salz.

Die Formel des Salzes ist:

$$Co_2O_4, 2SO_3, 5NH_3, 3HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 20,0—20,3	p. C.	20,9
NH_3	= 30,0	„	30,0
SO_3	= 28,2	„	28,3
O	= 3,6	„	5,6

Der Sauerstoff wurde nach der oben angegebenen Methode bestimmt. Diese Bestimmung giebt aber eine zu kleine Zahl, weil das schwefelsaure Salz durch verdünnte Schwefelsäure nicht vollständig in Oxydulsalz und Sauerstoff zersetzt wird; es bildet sich immer eine beträchtliche Menge Sesquioxyd, welche Sauerstoff zurückhält; wägt man dieses Sesquioxyd, und rechnet den Sauerstoff, welchen es mehr enthält als Oxydul, zu dem durch Zersetzung erhaltenen, so findet man genau die nach der Theorie erforderliche Menge Sauerstoff.

Chlorwasserstoffsaures Oxykobaltiak.

Eine Lösung von Ammoniakkobaltchlorür der Luft ausgesetzt, absorbirt rasch Sauerstoff und färbt sich braun, scheidet aber unter allen Umständen kein den vorhergehenden analoges Salz ab; dennoch enthält sie chlorwasserstoffsaures Oxykobaltiak, denn sie entwickelt beim Kochen Sauerstoff. Fremy hat es übrigens erhalten, indem er die Lösung, welche sich bei der Einwirkung der Luft gebildet hatte und diess Salz gelöst enthält mit Salmiak sättigte, in kleinen gelben Prismen, welche mit Wasser sofort Sauerstoff entwickeln. Er hat es nicht analysirt, weil es nach der angegebenen Methode dargestellt, immer eine gewisse Quantität chlorwasserstoffsaures Luteokobaltiak enthält.

Allgemeine Charactere und Darstellung der Luteokobaltiaksalze.

1. Wenn man verdünnte Lösungen von Ammoniakkobaltsalzen der Luft aussetzt, so erhält man gelbe Krystalle von Luteokobaltiaksalzen; in diesem Falle bilden sich nicht mehr Salze von Oxykobaltiak, welche sich in dem überschüssig zugefügten Wasser zersetzen.

2. Behandelt man krystallisirte Oxykobaltiaksalze mit we-

nig Wasser, so bildet sich eine braune Lösung, aus welcher sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle abscheiden.

3. Die braunen Lösungen, welche später angeführt werden, und die bei der Einwirkung überschüssigen Sauerstoffs auf Ammoniakkobaltsalze hervorgehen, erzeugen, mit verdünnten Säuren behandelt, Luteokobaltiaksalze.

4. Endlich werden sie erhalten, indem man Roseokobaltiaksalze mit Ammoniak zum Kochen erhitzt, von welchen sie sich durch 1 Aeq. Ammoniak, das sie mehr enthalten, unterscheiden.

Diese Salze sind oft sehr schön gelb, krystallisiren leicht, zeigen eine ziemlich grosse Beständigkeit und widerstehen einige Zeit der Einwirkung des kochenden Wassers. Man kann sie bei rascher Behandlung in heissem Wasser lösen und durch Krystallisation reinigen.

Kochende Kalilösung zersetzt sie unter Abscheidung von Kobaltsesquioxydhydrat Co_2O_3, HO und Entwicklung von Ammoniak. Die verdünnten Säuren fällen sie krystallinisch aus ihrer wässrigen Lösung.

Durch Wärme werden sie alle zersetzt in Ammoniak und Sesquioxydsalz.

Die wichtigsten Reagentien wirken wie folgt darauf ein.

Kali und *Natron* geben in der Kälte keinen Niederschlag; in der Hitze bringen sie die schon angegebene Zersetzung hervor.

Ammoniak, phosphorsaure und kohlensaure Alkalien. Keine Fällung.

Kaliumeisencyanür. Gelbe nicht krystallinische Fällung.

Jodkalium. Gelber Niederschlag.

Platinchlorid. Gelber krystallinischer Niederschlag.

Schwefelwasserstoffammoniak. Schwarzer Niederschlag.

Schwefelwasserstoff. Keine Fällung.

Schwefelsaures Luteokobaltiak giebt mit Baryt, Luteokobaltiak, welches löslich ist, von schön gelber Farbe, stark alkalisch und sich nur durch Einfluss der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt.

Salpetersaures Luteokobaltiak.

Fremy erhielt diess Salz 1) indem er eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Ammoniakkobalt der Luft aussetzte; 2) durch Zersetzen des salpetersauren Oxykobaltiaks mit Wasser; 3) durch wiederholtes Abgiessen der Flüssigkeit, welche anfangs salpetersaures Oxykobaltiak abgesetzt hatte. Die zuerst erhaltenen Krystalle sind reines salpetersaures Oxykobaltiak; am zweiten Tage erhält man eine Mischung dieses Salzes mit salpetersaurem Luteokobaltiak, am dritten oder vierten Tage endlich fast reines krystallirtes salpetersaures Luteokobaltiak; es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Es krystallisirt in kleinen Tafeln von der Farbe des Musivgoldes. Man kann es in reinem Wasser krystallisiren lassen, welches nur sehr wenig davon löst, darf es jedoch nicht lange der Einwirkung des kochenden Wassers aussetzen, weil es sich darin zum Theil zersetzt und braun wird. In der Hitze zersetzt es sich mit einer Art Detonation; es entwickelt rothe Dämpfe, Ammoniak, Wasser, und lässt als Rückstand Deutoxyd.

Die Formel dieses Salzes ist:

$$Co_2O_3, 3NO_5, 6NH_3.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 16,9—18,0	p. C.	17,0
H	= 5,5— 5,8	„	5,1
NH_3	= 28,3—30,0	„	29,3
N	= 35,4	„	36,3

Schwefelsaures Luteokobaltiak.

Aus einer mit Wasser verdünnten Lösung, welche im concentrirten Zustande Krystalle von schwefelsaurem Oxykobaltiak absetzt, erhält man unter Beobachtung der obigen Bedingungen, nach etlichen Tagen gelbe Krystalle von schwefelsaurem Luteokobaltiak.

Zersetzt man eine ammoniakalische Lösung, welche schwefelsaures Oxykobaltiak enthält, durch überschüssige Schwefelsäure, so erhält man einen rothen krystallinischen Niederschlag, von dem später die Rede sein wird, welcher mit Ammoniak behandelt das vorstehende Salz giebt.

Endlich entsteht es auch durch Kochen von schwefelsaurem Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak.

Die Darstellung dieses Salzes ist schwierig.

Es ist schön gelb-orange gefärbt; es zeigt die allgemeinen Eigenschaften des salpetersauren Salzes, löst sich wenig in kaltem Wasser, mehr in kochendem, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt.

Es hat die Formel:

$$Co_2O_3, 3SO_3, 6NH_3, 4HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 16,7	p. C.	17,3
SO_3	= 36,4	„	35,2
NH_3	= 29,6	„	29,9

Chlorwassorstoffsaures Luteokobaltiak.

Wenn man eine ammoniakalische Lösung von Kobaltchlorür ungefähr einen Monat hindurch der Luft aussetzt, so sieht man in der Flüssigkeit ein sehr schönes granatrothes Salz sich reichlich bilden, welches sich in regulären grossen Octaedern absetzt; diese Krystalle, welche durch ihre Farbe an Kaliumeisencyanid erinnern, sind chlorwasserstoffsaures Luteokobaltiak.

Sicherer erhält man es durch Behandlung der oxydirten ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit Salzsäure oder pulverisirtem Salmiak. Es setzt sich in kleinen gelben, denen des salpetersauren und schwefelsauren Salzes ähnlichen Prismen ab.

Es löst sich langsam in kaltem Wasser. Kochendes Wasser, eben so die Alkalien zersetzen es in Sesquioxyd und Ammoniak. Dieses Salz, welches im krystallirten Zustande weinroth gefärbt ist, giebt ein gelbes Pulver, wenn man es zerreibt oder seine Lösung in Wasser durch überschüssige Salzsäure zersetzt.

Die Formel ist:

$$Co_2Cl_3, 6NH_3.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 22,8	p. C.	22,0
Cl	= 38,5	„	39,7
H	= 7,2	„	6,7
NH_3	= 36,1	„	38,1

Fuskobaltiaksalze.

Eine ammoniakalische Kobaltlösung nimmt wie bekannt an der Luft eine braune Farbe an, deren Intensität je nach der Concentration der Flüssigkeit variirt; sie wird von den Fusko-

baltiaksalzen hervorgebracht. Ausserdem erhält man diese Reihe von Körpern durch Zersetzung der Oxykobaltiaksalze mit Wasser; die sich bildenden braunen Verbindungen zeigen die Eigenschaften und Zusammensetzung der auf die oben angegebene Weise dargestellten.

Diese Salze sind alle unkrystallisirbar; man kann sie aus ihren Lösungen durch Präcipitation mit Alkohol im festen Zustande erhalten, oder indem man einen Ueberschuss von Ammoniak hineinbringt, welches sie präcipitirt.

Durch Kochen werden sie langsam zersetzt, entwickeln Ammoniak und scheiden Sesquioxyd ab. Die Alkalien bringen dieselbe Zersetzung viel rascher hervor. Gegen die wichtigsten Reagentien zeigen sie folgendes Verhalten.

Kali und *Natron*. Keine Fällung. Damit erhitzt bewirken sie die eben angegebene Zersetzung.

Schwefelsäure und *Salpetersäure*. Anfangs gelbe Fällung, welche durch Kochen rosenroth wird; es bildet sich in diesem Falle Roseokobaltiaksalz.

Salzsäure. Entwicklung von Chlor und Erzeugung von Kobaltchlorür.

Chlorwasserstoff-Ammoniak. Durch Kochen erzeugt sich ein krystallisirter Niederschlag von Chlorwasserstoff-Roseokobaltiak.

Kaliumeisencyanür. Gelbbraune Fällung.

Phosphorsaures Natron. Braune Fällung.

Jodkalium. Kein Niederschlag.

Platinchlorid. Gelbbrauner Niederschlag.

Salpetersaures Fuskobaltiak.

Man erhält es aus salpetersaurem Ammoniakkobalt durch Verdampfen an der Luft, Auflösen des Rückstandes in Wasser, und Fällung mit Alkohol, oder aus salpetersaurem Oxykobaltiak auf bekannte Weise.

Es ist braun und unkrystallisirbar.

Es zersetzt sich mit einer Art von Detonation beim Erhitzen.

Die Formel ist:

$$2(Co_2O_3, NO_5), 5NH_3, 4HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 28,1—28,2	p. C.	29,8
NH_3	= 20,3—21,3	„	21,5
N	= 22,2	„	24,8
H	= 4,6— 5,2	„	4,8

Die Umstände, welche die Entstehung dieses Salzes bestimmen, bestätigen die aufgestellte Formel in jeder Weise, denn die Fuskobaltiaksalze entstehen nur dann, wenn das Ammoniak lange Zeit auf das Kobaltsalz eingewirkt hat.

Körniges salpetersaures Fuskobaltiak.

Wenn man eine Lösung von salpetersaurem Ammoniakkobalt, welche 2 oder 3 Monate der Luft ausgesetzt war, mit salpetersaurem Ammoniak sättigt und die Lösung zum Sieden bringt, so schlägt sich ein körniges braunes Salz nieder, welches die Haupteigenschaften der Fuskobaltiaksalze besitzt.

Es hat die Formel:

$$Co_2O_3, 2NO_5, 4NH_3, 3HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 19,7	p. C.	20,6
NH_3	= 23,7—25,7	p. C.	23,7
H	= 4,4	„	5,2
N	= 30,5	„	29,4

Dieses Salz scheint demnach, wie das vorhergehende, aus einer Verbindung des Ammoniaks mit einem basisch salpetersauren Sesquioxydsalz $Co_2O_3, 2NO_5$ hervorzugehen.

Schwefelsaures Fuskobaltiak.

Wenn man einen Strom Ammoniakgas in eine Lösung von schwefelsaurem Kobalt leitet, die gleichzeitig der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt ist, so nimmt die Lösung eine sehr intensivbraune Farbe an; sobald Ammoniak in grossem Ueberschuss vorhanden ist, wird ein brauner harzähnlicher Körper, — schwefelsaures Fuskobaltiak — gefällt.

Ebenso erhält man es durch Fällung mit Alkohol aus einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniakkobalt, welches mehrere Tage der Luft ausgesetzt war. Diess Salz löst sich in Wasser mit brauner Farbe.

Wärme zersetzt es unter Entwicklung von Ammoniak und Sauerstoff in rosenrothes schwefelsaures Kobaltoxydul; unter den flüchtigen Producten findet man keine Schwefelsäure: diese Thatsache bestätigt die gefundene Zusammensetzung.

Die Formel ist:

$$Co_2O_3, 4NH_3, 2SO_3, 4HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 21,8—23,6	p. C.	22,1
SO_3	= 31,5	„	30,0
NH_3	= 25,6	„	25,5

Es entspricht also dem körnigen salpetersauren Fuskobaltiak.

Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak.

Man erhält es durch Verdampfen in der Leere von Ammoniakkobaltchlorür, welches der Luft ausgesetzt war, oder vielleicht durch Fällung dieser Lösung mit Alkohol und Trocknen des Niederschlags in der Leere.

Es hat die Formel:

$$Co_2Cl_2O, 4NH_3, 3HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 25,5—25,8	p. C.	25,3
NH_3	= 28,0	„	29,1
H	= 6,0	„	6,4
Cl	= 32,3	„	30,4

Man kann annehmen, dass es eine Verbindung sei von 4 Aeq. Ammoniak mit 1 Aeq. Kobaltsesquichlorür, in welchem das 3. Aeq. Chlor durch Sauerstoff ersetzt ist; man begreift nach dieser Formel die Entstehung des Salzes aus Kobaltchlorür, das in ammoniakalischer Lösung dem Einflusse der Luft ausgesetzt ist.

Es ist gleichfalls einleuchtend, dass dieses Salz in Gegenwart von Salzsäure oder Chlorammonium neue Salze erzeugen kann, welche die Elemente von Ammoniak und Kobaltsesquichlorür enthalten, wie folgende Gleichung zeigt:

$$Co_2Cl_2O, 4NH_3 + HCl, NH_3 = HO + C_2Cl_3, 5NH_3.$$

Die Formel $Co_2Cl_3, 5NH_3$ drückt die Zusammensetzung des *Chlorwasserstoff-Roseokobaltiaks* aus.

Körniges Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak.

Erhitzt man die Lösung von Ammoniakkobaltchlorür, nachdem sie 2 oder 3 Monate der Luft ausgesetzt war, mit Chlorwasserstoff-Ammoniak, so setzt sich anfangs ein später zu betrachtendes rosenrothes Salz ab; bei weiterem Erhitzen mit einem Ueberschuss von Salmiak erhält man ein schwarzes krystallisirtes Salz, welches Fremy *körniges Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak* nennt.

Es löst sich in kaltem Wasser mit brauner Farbe; Chlorwasserstoff-Ammoniak fällt es aus der Lösung.

Die Alkalien zersetzen es sofort, auch in der Kälte, entwickeln Ammoniak und schlagen schwarzes Kobaltoxyd nieder.

Die Säuren zersetzen es gleichfalls und entwickeln beim Erhitzen der Lösung zum Sieden, beträchtliche Mengen Chlor, unter gleichzeitiger Bildung von Kobaltoxydulsalz.

Salpetersaures Silber fällt in der Kälte kein Chlor, beim Kochen der Lösung wird aber sofort Chlorsilber gebildet.

Die vorstehenden Reactionen scheinen zu beweisen, dass sich das Chlor nicht im Zustande des Chlorürs darin findet.

Es lässt sich durch die Formel darstellen:

$$Co_3ClO_3, NH_3, 5HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 40,3—41,0	p. C.	42,2
Cl	= 17,7—18,5	„	16,9
NH_3	= 7,0	„	8,1

Dieses Salz könnte demnach betrachtet werden, als eine Verbindung von Ammoniak mit dem Kobaltoxyde Co_3O_4, in welchem das 4. Aeq. Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist.

Es giebt übrigens Salze, die Co_3O_4 zur Basis haben; Fremy hat durch Behandlung des Oxyds, welches sich durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs auf den durch Kali in einer Kobaltlösung bewirkten Niederschlag erzeugt, mit verdünnter Essigsäure, ein essigsaures Salz erhalten. Ferner ein chlorhaltiges essigsaures Salz, indem er Chlor in gewöhnliches essigsaures Kobalt leitete: es bildete sich ein braungelbes Salz, dessen Base Chlor enthielt und wahrscheinlich dem im vorstehenden Salze enthaltenen Oxyde Co_3ClO_3 entspricht.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass die Fuskobaltiaksalze durch Verbindung des Ammoniaks mit basi-

schem Sesquioxydsalze entstehen; aber da sie nicht krystallisiren, hegt der Verfasser noch einige Zweifel über ihre wahre Constitution.

Roseokobaltiaksalze.

Die Salze dieser merkwürdigen Reihe entstehen unter verschiedenen Umständen, welche von Fremy mit Sorgfalt studirt wurden.

1. Man kann diese Salze erhalten, indem man Ammoniakkobaltlösungen der Luft aussetzt; doch sind die gebildeten Körper selten rein, fast immer mit Verbindungen der vorhergehenden Reihen gemischt.

2. Oder indem man diese Lösungen schwach sauer macht.

3. Das einfachste Verfahren zur Darstellung besteht darin, dass man Ammoniakkobaltsalze, welche 2 oder 3 Tage der Luft ausgesetzt waren, und Fuskobaltiaksalze enthalten, in Gegenwart von Ammoniaksalzen zum Sieden erhitzt.

4. Die Oxykobaltiaksalze gaben gleichfalls mit heissen Lösungen von Ammoniaksalzen zusammengebracht, Roseokobaltiaksalze.

5. Sie können endlich durch doppelte Zersetzung erhalten werden; das Chlorwasserstoffsalz mit salpetersaurem Silber behandelt, giebt salpetersaures, schwefelsaures mit salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum, salpetersaures oder Chlorwasserstoff-Salz.

Sie sind alle durch ihre schöne Farbe ausgezeichnet, im Allgemeinen roth oder rosenroth; mehrere krystallisiren leicht, z. B. das schwefelsaure, salpetersaure und Chlorwasserstoff-Salz, sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslicher in siedendem, welches sie allmählich zersetzt in Ammoniak und Kobaltsesquioxyd.

Kali und *Natron* entwickeln in der Kälte kein Ammoniak, und wirken nur in der Hitze auf die Salze ein.

Kaliumeisencyanür giebt einen gelbbraunen Niederschlag.

Platinchlorid fällt ein gelbes krystallinisches Präcipitat.

Jodkalium giebt eine gelbe Fällung.

Phosphorsaure und *kohlensaure Alkalien* geben keine Fällung.

Salzsäure, *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* schlagen das Salz krystallinisch nieder.

Fixe Basen z. B. Barytwasser scheiden in der Kälte Roseokobaltiak ab, eine rosenrothe, stark alkalische, in Wasser lösliche Base, die sich durch Kochen in Ammoniak und Kobaltsesquioxyd zersetzt.

Salpetersaures Roseokobaltiak.

Das Salz bildet sich nach dem Verdampfen einer ammoniakalischen salpetersauren Kobaltlösung, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war, in der Leere; oder durch Zersetzen des salpetersauren Oxykobaltiaks mit Salpetersäure, wobei langsame Sauerstoffentwicklung entsteht; oder aus Chlorwasserstoffsalz durch Behandeln mit salpetersaurem Silber; oder endlich durch Kochen einer salpetersauren Ammoniakkobaltlösung, die mehrere Tage der Luft ausgesetzt war, mit überschüssigem salpetersaure Ammoniak.

Seine Farbe ist roth. Aus seinen Lösungen scheidet es sich in kleinen oft sehr glänzenden Krystallen ab; es ist kaum löslich in kaltem Wasser, durch kochendes wird es zersetzt. Wärme zersetzt es mit einer Art Detonation.

Seine Formel ist:

$$C_2O_3, 5NH_3, 3NO_5.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 18,0—19,0	p. C.	17,9
NH_3	= 25,3—26,6	„	25,8
H	= 4,7	„	4,5
N	= 32,6	„	34,0

Saures schwefelsaures Roseokobaltiak.

Schwefelsaure Ammoniakkobaltlösungen der Luft ausgesetzt, geben nur zuweilen schön weinrothe Krystalle dieses Salzes, in andern Fällen bilden sich gar keine. Fremy hat nach zahlreichen Versuchen folgende Methode der Darstellung am besten gefunden.

Man giesst in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobalt, die durch mehrtägiges Stehen an der Luft sehr dunkelbraun geworden ist, tropfenweise concentrirte Schwefelsäure; es schlägt sich sofort saures schwefelsaures Roseokobal-

tiak in kleinen glänzenden Prismen nieder. Das Salz reagirt stark sauer, ist sehr löslich in Wasser, welches dann eine, dem Quecksilberoxyd ähnliche, rothe Farbe annimmt.

Jodkalium und Platinchlorid geben gelbliche Niederschläge, Kaliumeisencyanür eine grünlich gelbe Fällung.

Die Formel ist:

$$Co_2O_3, 5NH_3, 5SO_3, 5HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 14,9	p. C.	14,3
NH_3	= 20,9	„	20,6
SO_3	= 48,3	„	48,4

Das so eben beschriebene Sulfat löst sich unverändert in Wasser; wird es aber in Berührung mit Ammoniak einige Minuten gekocht, so entstehen zwei neue Salze, — schwefelsaures Luteokobaltiak, das sich sofort niederschlägt und neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak, das anfangs in überschüssigem Ammoniak gelöst bleibt und sich später im schönen granatrothen Prismen, je nachdem sich das überschüssige Ammoniak entwickelt, ausscheidet. Bei längerem Kochen zersetzt sich auch das letztere Salz in schwefelsaures Luteokobaltiak; diese Umwandlung erklärt sich leicht, denn die beiden Salze unterscheiden sich nur durch die Elemente des Ammoniaks.

Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak.

Dieses Salz ist unter allen den angeführten Verbindungen am leichtesten krystallisirbar. Man erhält es entweder, indem man schwefelsaures Ammoniakkobalt der Luft aussetzt, oder durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Ammoniak und freiwilliges Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Es krystallisirt dann in schönen durchsichtigen Prismen. Die Form der Krystalle ist das grade tetragonale Prisma, mit vierflächiger auf die Flächen gesetzter Zuspitzung. Seine Farbe ist das zweite Roth Chevreuls. Es ist wenig löslich in Wasser. Es zeigt alle Eigenschaften der Salze dieser Reihe; gegen Jodkalium, Kaliumeisencyanür und Platinchlorid verhält sichs wie das vorhergehende; phosphorsaures Natron und kohlensaure Alkalien geben in der Lösung keine Fällung.

Es hat die Formel:

$$Co_2O_3, 3SO_3, 5NH_3, 3HO.$$

	Gef.		Ber.
Co	= 17,2—18,7	p. C.	18,6
SO_3	= 37,3—38,5	„	38,1
H	= 6,2	„	5,7
NH_3	= —	„	27,0

Chlorwasserstoff-Roseokobaltiak.

Dieses Salz kann aus sämmtlichen im vorstehenden beschriebenen überoxydirten Ammoniakkobalt-Salzen durch Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure erhalten werden. Man erhält es mit grosser Leichtigkeit aus Ammoniakkobaltchlorür, das 2 oder 3 Tage dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt war. Wenn die Lösung stark braun geworden ist, bringt man sie mit Salmiak zum Sieden; sie entwickelt viel Sauerstoff und scheidet dieses Salz in rosenrothen Krystallen ab; es ist in kaltem Wasser kaum löslich und kann daher wiederholt damit gewaschen werden.

Wie es sich aus Chlorwasserstoff-Fuskobaltiak bilden kann, ist bei der Beschreibung dieses Salzes schon angegeben.

Es entsteht aus allen Oxykobaltiaksalzen, wenn man diese mit Salmiak zum Sieden erhitzt. Dieses durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und seine schöne rosenrothe Farbe ausgezeichnete Salz ist schon von mehrern Chemikern erhalten und sehr genau von Aug. Genth und Claudet*) beschrieben worden**).

Das Salz ist vollkommen unlöslich in Salzsäure oder Chlorwasserstoff-Ammoniak enthaltendem Wasser; es ist violett-roth. Seine Lösung zersetzt sich beim Kochen oder bei der Einwirkung von Alkalien. Kali und Natron entwickeln nicht sofort Ammoniak, die Zersetzung erfolgt erst beim Kochen.

Durch Behandlung mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd wird, wenn man die Lösung einige Zeit im Sieden erhält, das Chlor vollständig präcipitirt, dabei bildet sich schwefelsaures und salpetersaures Roseokobaltiak, die durch Verdampfen der filtrirten Lösung erhalten werden können.

---

*) D. Journ. Bd. LIV, 270.

**) Auch Rogojsky hat einige der im Vorstehenden beschriebenen Salze dargestellt und beschrieben. S. d. Journ. Bd. LVI. 491.

Im Wasserstoffstrome erhitzt, giebt es vollkommen reines Kobalt. Vermöge dieser Eigenschaft und seiner Unlöslichkeit in kaltem Wasser kann es zur Darstellung sehr reinen Kobalts und zur Trennung dieses Metalls von andern Körpern dienen.

In der Wärme entwickelt es Ammoniak, Chlorwasserstoff-Ammoniak, Wasser und ein Gas, wahrscheinlich ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff. Diese Thatsache dient zur Bestätigung der für das Salz aufgestellten Formel.

Die Formel ist:

$$Co_2Cl_3, 5NH_3, HO.$$

	Gef.	Ber.
Co	= 22,6 p. C.	22,8
N	= 26,2 „	27,0
H	= 6.4 „	6,1
NH_3	= 30,1 „	32,8
Cl	= 39,4—40,9 p. C.	41,0

Kobaltoxyd, hervorgehend aus der Zersetzung der überoxydirten Ammoniakkobaltsalze.

Fremy hat die bei Zersetzung der überoxydirten Ammoniakkobaltsalze durch Kochen mit Alkalien erhaltenen Kobaltoxyde wiederholt analysirt und nachgewiesen, dass sie Sesquioxydhydrat sind, von der Formel:

$$Co_2O_3, HO.$$

Die auf diese Weise dargestellten Sesquioxyde enthalten immer Spuren von Alkali, welche durch Reduction der Oxyde mit Wasserstoff merkbar werden; ausserdem enthält das Oxyd, welches verschiedene beschriebene Chlorüre geben, eine bestimmte Menge Chlor, welches einen Theil des Sauerstoffs im Sesquioxyde zu ersetzen scheint.

Allgemeine Betrachtungen über die überoxydirten Ammoniakkobaltsalze.

Wenn Ammoniak auf die Salze reagirt, so entstehen folgende Phänomene:

1. Es bewirkt die Fällung eines Oxydes oder basischen Salzes, indem es an die Stelle der Basis des Salzes tritt.

2. Es verbindet sich mit den Salzen und veranlasst die

Bildung von Verbindungen, deren Säure gesättigt ist zugleich durch Metalloxyd und Ammoniak.

3. Indem es sich mit den Molekül des Salzes verbindet, veranlasst es eine Absorption von Sauerstoff, wie wenn es auf Kupferoxydul, Manganoxydul, Eisenoxydul einwirkt.

Diese Erscheinungen erzeugen sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Kobaltsalze und diess ist der erste für die Theorie wichtige Punkt, welcher aus Fremy's Arbeit hervorgeht.

Die Oxydation, welche unter dem Einflusse des Ammoniaks in den Kobaltsalzen stattfindet, kann auf keine andere Weise hervorgebracht werden; demnach ist das Ammoniak in diesem Falle mit einer überoxydirenden Eigenschaft begabt, welche an seine Einwirkung auf mehrere organische Substanzen erinnert, die unter seinem Einflusse Sauerstoff absorbiren, indem es sich mit ihren Elementen verbindet.

Die dargestellten Reihen finden sich im Folgenden zusammengestellt:

1. Ammoniakkobaltsalze mit der Basis Kobaltoxydul.

Salpetersaures Salz $CoO, NO_5, 3NH_3\ 2HO$;
Schwefelsaures „ $CoO, SO_3, 3NH_3$ (?);
Chlorür $CoCl, 3NH_3, 3HO$.

2. Oxykobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz $2(CoO_2, NO_5)5NH_3, 2HO$;
Schwefelsaures „ $2(CoO_2, SO_3)5NH_3, 3HO$.

3. Luteokobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz $Co_2O_3, 3NO_5, 6NH_3$;
Schwefelsaures „ $Co_2O_3, 3SO_3, 6NH_3, 4HO$;
Chlorwasserstoff $Co_2Cl_3, 6NH_3$.

4. Fuskobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz $Co_2O_3, 2NO_5, 4NH_3, 3HO$;
Schwefelsaures „ $Co_2O_3, 2SO_3, 4NH_3, 4HO$;
Chlorwasserstoff $Co_2Cl_2O, 4NH_3, 3HO$.

5. Roseokobaltiaksalze.

Salpetersaures Salz Co_2O_3, $3NO_5$, $5NH_3$;
Schwefelsaures „ Co_2O_3, $3SO_3$, $5NH_3$, $3HO$;
Chlorür C_2Cl_3, $5NH_3$, HO.

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass sich die Salze einfach betrachten lassen, als Verbindungen von verschiedenen Mengen Ammoniak, mit Kobaltsalzen von verschiedenem Grade der Sättigung und die die folgenden Oxyde enthalten:

$$CoO,\ Co_2O_3,\ CoO_2.$$

Ueber die Constitution derselben können übrigens sehr zahlreiche Hypothesen aufgestellt, und die Theorien, welche Wurtz und Hofmann über die Zusammensetzung der Ammoniakbasen gegeben haben, angewendet werden. Fremy nimmt an, dass durch den Eintritt des Ammoniaks in die Kobaltsalze quaternäre Basen, bestehend aus Kobalt, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff gebildet werden, deren einige isolirbar sind, andere jedoch nur im Ueberschuss des Ammoniaks bestehen können. So sind einige der vorstehenden Reihen, die Luteo- und Roseokobaltiaksalze eben so beständig als die Platin-Ammoniaksalze von Gros, Reiset, Peyrone, Raewsky und Gerhardt, andere zeigen dagegen grosse Unbeständigkeit. Sobald das Ammoniak in die Salzverbindung ohne Ausscheidung von Metalloxyd eintritt, bildet es Salze mit quaternärer Basis, die in die schon zahlreiche Klasse der Ammoniak-Metallsalze gehören.

XIII.

Ueber die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre.

Von

E. Fremy.

(*Compt. rend. XXXV*, 27.)

Die Sulfüre können nach der Einwirkung des Wassers auf dieselben in drei Klassen eingetheilt werden. Die erste umfasst die Sulfüre der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden,

welche sich in Wasser lösen; die zweite die unlöslichen Schwefelverbindungen, die dritte die des Borons, Siliciums, Magnesiums, und Aluminiums, welche durch Wasser zersetzt werden: diese letztern sind wenig bekannt, weil ihre Darstellung bis jetzt grosse Schwierigkeiten darbot.

Das Studium dieser Körper gewährt ein grosses Interesse, weil die Einwirkung des Wassers auf sie die Phänomene zu erklären gestattet, welche die Erzeugung von Schwefelquellen begleiten.

Man weiss, dass der Schwefel keine Einwirkung auf Kieselsäure, Borsäure, Magnesia und Thonerde ausübt; ich hielt es jedoch für möglich den Sauerstoff in diesen Körpern durch Schwefel zu ersetzen, wenn ich eine zweite Affinität, wie die der Kohle zum Sauerstoff, mitwirken liesse. Diese durch zwei Affinitäten bewirkten Zersetzungen kommen häufig vor; bei meinen noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über Fluorverbindungen, habe ich bereits die vollständige Zersetzung des Fluorcalciums, gemengt mit Kieselsäure, durch Schwefelkohlenstoff, in Schwefelcalcium beobachtet; ich musste demnach vermuthen, dass der Schwefelkohlenstoff, indem er durch seine zwei Elemente auf die genannten Oxyde einwirke, den Sauerstoff durch die Kohle, welche er enthält, entfernen und zugleich Schwefelmetalle bilden werde. Die Erfahrung bestätigte diess.

Ich habe in der That die Schwefelverbindungen des Bors, Siliciums, Magnesiums und Aluminiums erhalten, indem ich Borsäure, Kieselsäure, Magnesia und Thonerde bei erhöhter Temperatur der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs unterwarf. Um die Reaction leichter zu bewirken und diess Sulfür dem zersetzenden Einflusse der in den Porzellanretorten enthaltenen Alkalien zu entziehen, ist es immer vortheilhaft, die zu reducirenden Oxyde mit Kohle zu mengen und in Kügelchen zu formen, denen ähnlich, welche bei der Darstellung des Chlorsiliciums angewendet werden.

Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dass diese Sulfüre den zur Darstellung angewendeten Oxyden entsprechen.

Schwefel-Silicium hatte schon Berzelius durch Einwirkung von Schwefel auf Silicium in kleiner Menge erhalten, und Pierre bei der Zersetzung des Chlorsiliciums durch Schwefelwasserstoff.

Ich habe diese Körper mit der grössten Leichtigkeit dargestellt, indem ich Schwefelkohlenstoffdampf über die Kügelchen aus Kohle und gallertartiger Kieselsäure, welche in einer Porzellanretorte bis zu lebhafter Rothglühhitze erhitzt wurden, hinwegleitete. Das Schwefelsilicium verdichtet sich in der Röhre und erscheint in schönen seidenartigen, weissen Nadeln, die wenig flüchtig sind, aber von Dämpfen leicht fortgerissen werden.

Um das ganze Interesse, welches das Studium dieses Körpers gewährt, zu zeigen, genügt es zwei Reactionen zu erwähnen. Erhitzt man Schwefel-Silicium in einem feuchten Luftstrome, so zersetzt es sich unter Bildung seidenartiger Krystalle von wasserfreier Kieselsäure; es ist einleuchtend, dass man mit Hülfe dieses Versuchs die natürliche Bildung gewisser fadenartiger Krystalle von Kieselsäure erklären kann.

In Gegenwart von Wasser giebt Schwefel-Silicium, wie man weiss, eine lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, welche im Wasser gelöst bleibt und sich nur absetzt, wenn man die Lösung verdampft. Es ist unmöglich, diese sonderbare Eigenthümlichkeit des Schwefel-Siliciums nicht mit natürlichen Umständen zu vergleichen, unter welchen sich gewisse Mineralwässer und kieselsaure Incrustationen bilden.

Da sich das Schwefel-Silicium wahrscheinlich in allen den Fällen erzeugt, wo die Kieselsäure der doppelten Einwirkung einer binären Verbindung, welche ihr Schwefel zuführt und sich ihres Sauerstoffs bemächtigt, ausgesetzt ist, so ist es auch vielleicht nicht so selten, als man bis jetzt glaubte. Nimmt man seine Anwesenheit in Gegenden, welche Schwefelquellen hervorbringen an, so erklärt sich das gleichzeitige Vorkommen von Kieselsäure und Schwefelwasserstoff in den wichtigsten Schwefelwässern. Diese Hypothese findet einige Bestätigung in den interessanten Beobachtungen Descloizeaux's, welche zeigen, dass die kieselsäurehaltigen Wässer des Geysers eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff enthalten.

Diese Erklärung ist nur eine Erweiterung der von Dumas aufgestellten geistreichen Theorie über die Entstehung der Borsäure.

Die Schwefelverbindungen des Bors und Aluminiums werden

wie das Schwefelsilicum hervorgebracht und auf gleiche Weise durch Wasser zersetzt.

Das Schwefelmagnesium erhielt ich, indem ich Schwefelkohlenstoff über Magnesia leitete; in diesem Falle erscheint die Anwesenheit von Kohle nicht vortheilhaft. Es ist krystallisirbar und in kaltem Wasser löslich; erhält man seine Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so entwickelt sich nur langsam Schwefelwasserstoff, wird sie aber zum Kochen gebracht, so erfolgt eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Magnesia.

XIV.

Ueber mehrere neue schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds und Kupferoxyduls.

Von

Péan de Saint-Gilles.

(*Compt. rend. XXXIV.* 905.)

1. Theil. Schwefligsaure Quecksilberoxydsalze.

Die Existenz schwefligsaurer Quecksilberoxydsalze scheint bis jetzt den Chemikern entgangen zu sein. Rammelsberg giebt zwar an, dass er ein schwefligsaures Oxydulsalz durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd dargestellt habe; allein ich habe mich überzeugt, dass dieses Salz ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefligsaurem Quecksilberoxyd ist. Das Quecksilberoxyd löst sich überdiess vollständig in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure und vor der freiwilligen Zersetzung dieser Flüssigkeit ist es leicht, sich zu versichern, dass sie weder Quecksilberoxydul noch Schwefelsäure enthält. Das Mittel, schwefligsaures Quecksilberoxyd im festen Zustande, frei von schwefelsaurem Oxydul zu erhalten, besteht darin, dass man eine syrupsdicke Lösung von salpetersaurem Oxydsalz, welches einen Ueberschuss an Basis enthält, mit schwefligsaurem Alkali mischt, das in acht bis zehn seines Volumens Wasser gelöst ist. Man erhält so einen weissen,

dicken und käsigen Niederschlag von schwefligsaurem Quecksilberoxyd, in welchem die Verhältnisse der Basis variiren nach denen des angewandten Nitrates, also zwischen den beiden Verhältnissen HgO, SO_2 und $2HgO$, SO_2. Die Schwierigkeit, eins der beiden Nitrate in absoluter Reinheit in sehr concentrirter Lösung darzustellen, verbunden mit der Unbeständigkeit der einfachen schwefligsauren Oxydsalze, verhindert die beiden den salpetersauren Salzen entsprechenden schwefligsauren Verbindungen vollkommen zu isoliren. Das neutrale Salz scheint unbeständiger zu sein, als das basische, welches ich fast rein darzustellen vermochte; in diesem Zustande, $2HgO$, SO_2, zeichnet es sich durch eine bemerkenswerthe Reaction aus: es wandelt sich unter dem Einflusse sehr wenig erhöhter Temperatur vollständig in schwefelsaures Quecksilberoxydul um:

$$2HgO, SO_2 = Hg_2O, SO_3.$$

Andere Quecksilberoxydsalze, als die salpetersauren, scheinen unter den nämlichen Bedingungen kein einfach-schwefligsaures Oxydsalz hervorzubringen. Die schwefligsauren Alkalien reduciren sie, oder lösen sie zum Theil.

Keins der Quecksilberhaloidsalze reducirt die löslichen Sulfite in der Kälte; die Mischung von Quecksilberchlorid und schwefligsauren Alkalien veranlasst die Bildung der folgenden Doppelsalze.

1. Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali.

$HgO, SO_2, KO\,SO_2 + HO$.

Das schwefligsaure Kali scheint sich nur in einem Verhältnisse mit dem schwefligsauren Quecksilberoxyd zu verbinden. Das Doppelsalz setzt sich in kleinen weissen Nadeln ab, beim Vermischen von concentrirten Lösungen des Quecksilberchlorides und schwefligsauren Kalis. Gegen Lackmuspapier verhält sichs neutral.

2. Schwefligsaure Quecksilberoxyd-Natron-Salze.

A. $HgO, SO_2, NaO\,SO_2 + HO$.

Diess krystallisirt in rhombischen gut ausgebildeten Tafeln. Man erhält es wie das vorhergehende; aber da es löslicher ist, so muss man die Lösung mit einem Ueberschusse von schwefelig-

saurem Alkali abdampfen. Jodkalium giebt in der wässrigen Lösung keine Fällung.

B. $2(HgO\,SO_2)$, $NaO\,SO_2 + HO$.

Man erhält es in gruppirten Nadeln, wenn man zwei heiss gesättigte Lösungen von schwefligsaurem Natron und Quecksilberchlorür mit geringem Ueberschuss des letzteren mischt. Seine Lösung zeigt sehr alkalische Reactionen und giebt die Hälfte des Quecksilbers ab, wenn man Jodkalium hinzugiesst.

3. Schwefligsaures Ammoniak mit Quecksilberchlorid.

$3(HgCl)$, $2(NH_3HO, SO_2)$.

Unter ähnlichen Umständen, welche die Bildung der schwefligsauren Quecksilberoxyd-Kali- und Natronsalze veranlassen, verbindet sich schwefligsaures Ammoniak direct mit Quecksilberchlorid. Die Verbindung scheidet sich in perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche beim Erhitzen reducirt werden und einen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben.

Die schwefligsauren Doppelsalze entstehen auch dann, wenn man die schwefligsauren Alkalien auf Quecksilberoxyd einwirken lässt, welches in die Lösung eintritt unter Abscheidung der Hälfte der alkalischen Basis.

Durch Kochen mit destillirtem Wasser werden sie reducirt, unter Entwicklung von schwefliger Säure und anfänglicher Bildung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul, welches sich weiterhin zersetzt, indem sich Quecksilberoxyd abscheidet.

$$2(HgO, SO_2 + KO, SO_2) = Hg_2O, SO_3 + KO, SO_2 + KO, 2SO_2$$
$$= 2Hg + 2(KO, SO_3) + 2SO_2.$$

Wenn man zur Lösung ein lösliches Chlorür hinzusetzt, so findet keine Reduction statt und ich habe dieselbe bis zur Hälfte verdampfen können, ohne dass sie sich trübte oder sauer wurde. Auch das Quecksilberchlorid verändert die Reaction. Ist es im Ueberschusse vorhanden, so bewirkt Erhitzen die theilweise Reduction des Oxydes und man erhält einen krystallinischen Absatz von Calomel.*) Wendet man dagegen schwefligsaures Alkali im Ueberschusse an, so erhält man die vorigen Reactionen und kann die Lösung zum Kochen erhitzen, ohne sie zu verändern.**)

---

*) $2HgCl + KO, SO_2 + HO = Hg_2Cl + KO, SO_3 + HCl$.

**) $HgCl + 2KO, SO_2 + HO = HgOSO_2, KOSO_2, HO + KCl$.

Die schwefligsauren Alkalien in Berührung mit Quecksilberchlorür zerlegen es in Quecksilberoxyd-Alkalisalz, welches sich löst und in metallisches Quecksilber, wie die Cyanüre. Die Quecksilberchlorürsalze werden unter den nämlichen Bedingungen reducirt mit Entwicklung von schwefliger Säure.

Jodquecksilber löst sich leicht in schwefligsauren Alkalien und veranlasst die Bildung von Doppelsalzen, denen analog, welche man mit Chlorür erhält.

Schwefligsaures Kali und Natron scheinen auf Cyanquecksilber nicht einzuwirken. Schwefligsaures Ammoniak allein erzeugt in geringer Menge ein Doppelsalz, welches schweflige Säure enthält und gemischt mit Cyanquecksilber-Ammoniak oder dem überschüssigen schwefligsauren Ammoniak krystallisirt.

XV.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten.

Von

F. Verdeil und ***E. Risler.***

(*Compt. rend. XXXV*, 95.)

Wenn man fruchtbare Ackererde mit Wasser mengt, die Mischung umrührt und den nach einigen Stunden erfolgenden Bodensatz auf ein Filter bringt, so enthält das ablaufende Wasser die in der Erde enthaltenen löslichen Substanzen. Nach zwei- oder dreimaliger Wiederholung dieser Waschung findet man in dem Auszuge die ganze Menge dessen, was das Wasser und demnach auch der Regen aus dem Boden auflösen kann. Diese löslichen Stoffe stellen somit genau die Nahrung dar, welche die Pflanzen in dem Boden vorfinden, deren Wurzeln nur Stoffe im Zustande der Lösung absorbiren können.

Beauftragt, die Analyse verschiedener Bodenarten der Domäne des agronomischen Instituts vorzunehmen, untersuchten

wir auf Gasparin's Rath vorzugsweise die in diesen verschiedenen Boden enthaltenen in Wasser löslichen Stoffe. Diese Untersuchungen haben uns bereits Resultate geliefert, welche nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

Ungefähr 20 Kilogrm. jeder Bodenart, von gröberen Steinen und Kies befreit, wurden in einem grossen Gefässe mit soviel lauwarmem destillirten Wasser gemischt, dass dieses mit der Erde einen dünnen Brei, der leicht zerrührt werden konnte, bildete. Nach Verlauf einiger Stunden wurde das Wasser getrennt und dieselbe Operation zum zweiten und dritten Male wiederholt. Das auf diese Weise erhaltene Wasser ist vollkommen klar, leicht gelblich gefärbt; man verdampft es im Wasserbade bis zur völligen Austrocknung des Rückstandes.

Dieser Auszug besteht nicht allein aus Mineralsubstanzen, sondern enthält auch eine organische Substanz, deren Verhältniss für die verschiedenen Rückstände verschieden ist, aber im Mittel auf 50 p. C. in der bei 100° getrockneten Masse geschätzt werden kann. Bei Rothglühhitze zersetzt er sich, wird schwarz und verbrennt, der organische Stoff ist zerstört und es bleibt eine vollkommen weisse Asche zurück.

Wir haben die Aschen der wässrigen Auszüge verschiedener Boden untersucht und stellen die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammen, in welcher die analysirte Asche nach dem Namen des Bodens, welcher zum Ausziehen benutzt wurde, bezeichnet ist.

Name der Bodenart.	Organische Materie.	Asche.	Schwefelsaurer Kalk.	Kohlens. Kalk.	Phosphorsaurer Kalk.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Chlornatrium u. Chlorkalium.	Kieselsäure.	Kiesels. Kali und Natron.	Magnesia.
Mail	32,00	57,00	48,92	25,60	4,27	1,55	0,62	7,63	5,49	3,17	—
Fasanerie	70,50	29,50	31,49	35,29	2,16	0,47	Spur	3,55	13,67	4,23	—
Rasen	35,00	65,00	48,45	6,08	2,75	1,21	—	6,19	25,71	5,06	—
Avenue de la Reine	44,00	56,00	43,75	6,08	6,32	2,00	Spur	14,45	15,61	4,13	—
Gemüsegarten	37,00	63,00	36,60	12,35	11,20	Spur	Spur	18,51	19,60	7,23	Spur
Satory	33,00	67,00	18,70	24,25	18,50	3,72	0,80	—	21,60	4,65	—
Thon von Galy	48,00	52,00	18,75	45,61	3,83	0,95	1,55	9,14	5,00	7,60	7,60
Kalkstein von de Galy	47,00	53,00	17,21	48,50	9,00	Spur	—	6,21	5,50	—	8,32
Torf	46,00	54,00	24,43	30,61	0,92	5,15	Spur	9,06	8,75	7,45	—
Sandgrube	47,00	52,06	22,31	34,59	8,10	1,02	—	4,05	15,58	6,57	—

Bei Betrachtung dieser Tabelle ist besonders ein Umstand vor allen andern merkwürdig, dass man nämlich in diesen Aschen Substanzen begegnet, die in Wasser unlöslich sind, als Kieselsäure, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd; die Kieselsäure existirt in einigen Aschen in beträchtlichem Verhältniss und in constanter Weise; dasselbe gilt vom kohlensauren Kalk, welcher als solcher schon vor der Einäscherung im Auszuge vorhanden ist.

Da diese Substanzen nur nach Zerstörung der organischen Materie in Wasser unlöslich werden, so muss man dieser wohl eine Einwirkung auf die Löslichkeit der aufgefundenen mineralischen Stoffe zuschreiben, weshalb wir sie auch speciell in den verschiedenen Extracten studirt haben.

Wenn man über der Spirituslampe einen Theil des getrockneten Rückstandes erhitzt, so zersetzt er sich, verbrennt unter Verbreitung eines Geruchs, der dem des verbrannten Zuckers oder Papiers ähnlich ist. Durch Alkohol fällt man aus der wässrigen Lösung des Rückstandes nur einen Theil der Mineralsalze, so dass die organische Substanz, welche in Alkohol gelöst bleibt, nicht vollständig isolirt werden kann. Dennoch haben wir nachweisen können, dass dieselbe alle Eigenschaften eines neutralen Körpers von vegetabilischem Ursprunge zeigt, analog dem Zucker, Dextrin und Mannit. Sie bildet mit den Mineralstoffen keine bestimmten Verbindungen, und kann im wässrigen Auszuge neben kohlensaurem Kalk bestehen, ohne sich zu zersetzen. Durch die Elementaranalyse vermochten wir ihre Zusammensetzung genau zu bestimmen, indem wir immer den bei der Verdampfung zurückgebliebenen Rückstand direct analysirten in der Befürchtung, dass sie bei dem Versuche, sie zu isoliren, zersetzt werden möchte.

Wegen der Aehnlichkeit dieser Substanz, welche die Löslichkeit der unorganischen Theile des Bodens bedingt, mit dem Zucker, haben wir versucht, ob dieser eine ähnliche Einwirkung auf die Löslichkeit der Mineralkörper im Allgemeinen ausübe. Bekanntlich löst zuckerhaltiges Wasser eine grössere Menge Kalk, als reines Wasser, und ebenso verhindert die Gegenwart eines organischen Körpers die Fällung des Eisenoxydes aus den Lösungen seiner Salze.

Wir zerrieben in einem Mörser Quarz mit wenig einer gesättigten Traubenzucker- oder Rohrzuckerlösung, und erkannten durch Glühen des aus der filtrirten Lösung erhaltenen Rückstandes, dass sich eine erhebliche Menge Kieselsäure gelöst hatte. Eben so löste Zuckerwasser kohlensauren und phosphorsauren Kalk; Dextrin zeigte ganz dieselben Eigenschaften.

Ohne Zweifel entsteht diese organische Substanz aus Pflanzenüberresten, welche sich durch Einwirkung der Luft zerzetzen, denn man findet in allen fruchtbaren Boden in Zersetzung begriffene Stoffe vegetabilischen Ursprungs. Pflanzenstoffe treten unter dem Einflusse der Luft und Feuchtigkeit in den Zustand der Gährung, geben meist saure Producte und wandeln sich mit der Zeit in Kohlensäure und Wasser um. Aber man kann die Gährung der sich selbst überlassenen Pflanzensubstanzen nicht mit der Zersetzung der nämlichen Stoffe bei Berührung mit Mineralstoffen, welche den Ackerboden bilden, vergleichen. Rohrzucker oder Rübenzucker geht unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit in Gährung über und giebt saure Producte; aber die Zuckergährung kann durch Zusatz von Kalk, mit dem sich der Zucker verbindet, sofort verhindert werden.

Man könnte daher, ohne die beiden Phänomene gleichstellen zu wollen, vielleicht annehmen, dass bei der Zersetzung von Pflanzensubstanzen in Berührung mit Erde und vorzugsweise den Kalksalzen, die anorganischen Stoffe sich mit unsrer löslichen Substanz verbänden, so wie sie sich bildet und auf diese Weise ihre fernere Zersetzung und die Bildung saurer Producte verhinderten.

Der trockne Rückstand des wässrigen Auszugs der Boden enthält immer eine gewisse Menge Stickstoff, im Mittel 1,5 p. C. Erhitzt man den concentrirten Auszug mit Kalkmilch, so kann fast die ganze Menge des Stickstoffs in Form von Ammoniak erhalten werden; derselbe existirt also im Zustande von Ammoniaksalzen in dem löslichen Theile der Bodenarten.

Aus den vorstehenden Untersuchungen, welche noch sehr zu vervollständigen sind, schliessen wir:

1. Dass in jeder fruchtbaren Erde eine organische Substanz existirt, die neutral, in Wasser löslich und dem Zucker ähnlich ist.

2. Dass diese Substanz die Löslichkeit der anorganischen Bestandtheile in Wasser bestimmt, welche den Boden, aus dem man den Auszug machte, bilden, und zwar, in Berücksichtigung der in Wasser unlöslichen Substanzen, im Verhältniss zur Summe der Oberflächen der Mineralien, die ihrer Einwirkung ausgesetzt sind; es genügt sehr wenig Wasser, um diese Lösung zu bewirken, indem die organische Substanz in höherem Grade hygrometrisch ist.

3. Dass der Stickstoff des Bodenextracts sich im Zustande von Ammoniaksalzen darin findet.

XVI.

Ueber die Zusammensetzung und die Krystallform der Carbonate des Ammoniaks.

Von

Sainte-Claire Deville.

(Auszug vom Verf.)

(*Compt. rend. XXXIV*, 880.)

Die Analogieen zwischen den beiden kräftigen Basen, dem Kali und dem Ammoniak, sind fast constant, denn ihre vergleichbaren Verbindungen haben im Allgemeinen die nämliche Zusammensetzung und Krystallform. Jedoch giebt es einige Ausnahmen. So lassen sich die Carbonate des Kalis, deren Verhältnisse so einfach sind, nicht mit den complicirten des Ammoniaks in Uebereinstimmung bringen.

Ich habe mich bei meiner Untersuchung der letztern auf diejenigen beschränkt, welche mit denen des Kalis verglichen werden können und sich somit darstellen als Verbindungen des Oxydes des hypothetischen Ammoniums. Meine Erfahrungen haben mich zu folgenden Resultaten geführt.

Alle kohlensauren Verbindungen des Ammoniaks verwandeln sich in einen einzigen Körper, das doppeltkohlensaure Ammoniak, welches bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist.

Dieses Bicarbonat, wenn es krystallisirt ist, hat eine constante Zusammensetzung,*) welche es dem doppeltkohlensauren Kali völlig nähert. Aber es kann drei verschiedene Formen annehmen, von denen zwei unvereinbar sind. Diese Krystalle lassen sich am häufigsten von einem geraden rhombischen Prisma ableiten, in einem besonderen Falle findet man ein doppeltkohlensaures Ammoniak in schiefen Prismen. Somit stellt es einen neuen Fall von Dimorphie dar.

Es existiren zwei Sesquicarbonate des Ammoniaks von einer ganz merkwürdigen Unbeständigkeit. Das eine von beiden, welches ich mit Genauigkeit messen konnte, unterscheidet sich von anderthalbkohlensaurem Natron sowohl durch seine Form, (ein gerades rhombisches Prisma) als auch durch Zusammensetzung, welche mir zeigte, dass diese schöne Substanz noch nicht dargestellt worden war. Wenn man diese Krystalle der Luft aussetzt, verlieren sie unmittelbar ihren Glanz und wandeln sich bis zur Mitte in doppeltkohlensaures Ammoniak um. Dieses Phänomen zeigt sich eben so im Wasser und Alkohol, aber es nimmt einen besonderen Character an, welchen man beobachtet, wenn es unter eine verschlossene Glasglocke gestellt wird. In diesem Falle geben die Krystalle stark ammoniakalisches Wasser ab, und auf den breiten Blättern des anderthalbkohlensauren Ammoniaks sieht man so zu sagen neue Flächen sich schneiden, ohne dass der Kern des Krystalls eine Veränderung zu erleiden scheint. Jedoch ist die neue Substanz hinfort unveränderlich; sie ist doppeltkohlensaures Ammoniak. Sie krystallisirt alsdann in rectangulären Oktaedern, mit Modificationen, aus deren Messung sich ergiebt, dass der Krystall dem System des geraden rhombischen Prismas angehört.**)

---

*) Ich stimme in diesem Punkte nicht mit H. Rose überein, welcher dem einen dieser Carbonate 5,2 Aeq. Wasser zutheilt. Ich erkläre diesen Umstand leicht und beweise durch sehr zahlreiche Analysen, dass für die krystallisirten Bicarbonate des Ammoniaks nur eine einzige Zusammensetzung existirt, dargestellt durch die Formel

$$2CO_2, NH_4O, HO.$$

**) Ich fand Krystalle des doppeltkohlensauren Kalis, welche sich dem schiefen Bicarbonat des Ammoniaks sehr nähern, aber nicht mit ihnen identisch sind.

Das neutrale kohlensaure Ammoniak scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht existiren zu können, denn das Salz, welches sich aus einer mit Ammoniak gesättigten Lösung des anderthalbkohlensauren Ammoniaks in Alkohol absetzt, ist ebenfalls anderthalbkohlensaures Ammoniak.

XVII.

Ueber die Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlensaurem Kali so wie von Natronhydrat und kohlensaurem Natron.

Von

H. Wurtz.

(Chem. Gaz. No. 231, 203 und 205, Jun. 1852.)

Zur Bereitung reiner, besonders natronfreier, Kaliverbindungen ist es bekanntlich nothwendig, als Ausgangspunkt gewisse Kalisalze zu wählen, welche sich hinsichtlich der Löslichkeit beträchtlich von den entsprechenden Natronverbindungen unterscheiden. Es werden demnach gewöhnlich das Bicarbonat oder das Sulfat vorgezogen.

Der Weinstein wird geglüht, die kohlige Masse mit Wasser ausgewaschen und die so erhaltene verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali mit Aetzkalk auf die gewöhnliche Weise in einem Kessel gekocht. Das zur Trockne verdampfte Kalihydrat wird in Alkohol gelöst und wiederum in einer silbernen Schale verdampft. Das erhaltene Kali ist gewöhnlich frei von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, da der Weinstein durch Krystallisation leicht von diesen Salzen befreit werden kann.

Ein fast beständiger Begleiter des mittelst Alkohol erhaltenen Kalis ist aber eine Spur von Kalisilikat. Wenn auch die Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, oder von einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und nachherigem Zusatz von überschüssigem Ammoniak nicht getrübt wird, so zeigen sich doch Flocken von Kieselsäure, wenn die Flüssigkeit mit überschüssiger

Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft und wieder aufgelöst wird. Sehr wenige Sorten bestehen diese Probe. Diese Verunreinigung kommt daher, dass die löslichen Kalisilikate in Alkohol nicht ganz unlöslich sind. Die Quelle dieser Verunreinigungen mag in einigen Fällen der angewandte Kalk oder das in den eisernen Kesseln enthaltene Silicium sein. Ich fand auch käufliches kohlensaures Kali, das, aus Weinstein bereitet, nicht ganz frei von Kieselsäure war. Ich traf ebenfalls Spuren davon im käuflichen doppeltkohlensauren Kali.

Durch Anwendung von kohlensaurem Ammoniak gelang es mir, das Kali und das kohlensaure Kali frei von Kieselsäure zu bekommen.

Eine wässrige Lösung von kohlensaurem Kali wird im Sandbade (am besten in einem Kessel von Eisenblech) unter zeitweiligem Zusatz von Stücken von kohlensaurem Ammoniak zur Trockne verdampft. Das Silikat wird so in Carbonat verwandelt und die Kieselsäure zeigt sich beim Auflösen des Rückstandes in Wasser in Flocken, die durch Filtriren getrennt werden. Diese kieselsäurefreie Auflösung von kohlensaurem Kali kann nun zur Bereitung des reinen Aetzkalis gebraucht werden, indem man einen kieselsäurefreien Kalk anwendet.

Hinsichtlich der Aufbewahrung der Kaliflüssigkeit in Gläsern fand ich, dass aus Flintglas weniger leicht die Kieselsäure aufgelöst wird, als aus gewöhnlichem Glase, wahrscheinlich weil das Bleiglas viel weniger Kieselsäure enthält. Vielleicht eignet sich zu diesem Zwecke Eisenblech; wahrscheinlich ist es aber, dass reines Silber sich am besten zur Aufbewahrung der Kaliauflösung eignet.

Die Anwendung des schwefelsauren Kalis zu reinem Kali ist bereits von Schubert*) vorgeschlagen worden. Derselbe behandelte reines gepulvertes schwefelsaures Kali mit einer etwas überschüssigen Menge einer concentrirten Auflösung von reinem Baryt; während des Verdampfens der Auflösung des so erhaltenen Kalihydrats wird der überschüssige Baryt durch die Kohlensäure der Luft niedergeschlagen. Diess scheint indessen eine sehr kostspielige Methode zu sein. Ich habe ein anderes Verfahren

*) S. d. J. XXVI, 117.

zur Darstellung reinen Kalis aus schwefelsaurem Kali ersonnen; es besteht darin, dass schwefelsaures Kali auf ähnliche Weise wie der schwefelsaure Baryt behufs der Darstellung des Barythydrats behandelt wird. Das Sulfat wird durch ein reducirendes Mittel in der Rothglühhitze in Sulfuret verwandelt und die wässrige Lösung davon durch ein Metalloxyd, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Manganoxyd zersetzt. Als Reductionsmittel nehme ich anstatt der Kohle, Oel, Harz etc. Leuchtgas. Die Anwendung des Leuchtgases wurde von Dr. W. Gibbs vorgeschlagen. Wenn die Zersetzung nicht vollständig ist und die Auflösung von Schwefelkalium etwas schwefelsaures Kali enthält, oder wenn etwas Sulphat bei der Oxydation der Lösung gebildet wird, so wende man zufolge der Schubert'schen Methode etwas Barytlösung an.

Zur Darstellung des Natrons und kohlensauren Natrons wird am besten das käufliche doppeltkohlensaure Natron verwendet; dieses wird zur Entfernung des schwefelsauren und phosphorsauren Natrons, so wie des Chlorides, welche gewöhnlich darin enthalten sind, mit Wasser so lange gewaschen, als es noch in überschüssiger Salpetersäure gelöst, durch salpetersaures Silberoxyd und durch Chlorbaryum getrübt wird. Alsdann wird die Masse in einer Porcellanschale im Sandbade getrocknet. Nach dem Trocknen setzt man sie zwei oder drei Stunden einer stärkeren Hitze, aber keiner Rothglühhitze aus. Durch diese Behandlung wird nicht nur 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser ausgetrieben, sondern es wird auch die grössere oder die ganze Menge des Silikates, was gewöhnlich im käuflichen Bicarbonate enthalten ist, zersetzt und in Carbonat verwandelt; sollte die wässrige, filtrirte Lösung noch Kieselsäure enthalten, so wird sie wiederum unter Zusatz von Stücken von kohlensaurem Ammoniak zur Trockne verdampft und genau so behandelt, wie für das kohlensaure Kali in Vorstehendem angegeben. Das so erhaltene kieselsäurefreie kohlensaure Natron kann zur Darstellung des reinen Natronhydrates unter Anwendung von kieselsäurefreiem Kalk verwendet werden.

XVIII.

Notizen.

1) Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak.

Von Germain Barruel.

(*Compt. rend. XXXV*, 18.)

Die grosse Verwandtschaft des Kupfers zum Sauerstoff bei Gegenwart von Ammoniak führte mich darauf, zu versuchen, ob Ammoniak zur Extraction von Kupfer aus nicht gerösteten Kupfererzen anwendbar sei.

Fein gepulvertes Fahlerz, dessen Oberfläche mit etwas kohlensaurem Kupferoxyd bedeckt war, wurde in einer Flasche, welche die zur Oxydation des Kupfers erforderliche Menge Luft enthielt, mit verdünntem Ammoniak zusammengebracht und damit in dem verschlossenen Gefässe einige Augenblicke stark geschüttelt; die Färbung des Ammoniaks trat sofort ein, der absorbirte Sauerstoff erzeugte einen luftverdünnten Raum und die vom Ammoniak befreite Lösung setzte Kupferoxyd ab.

Es war noch zu versuchen, ob auch in Gegenwart anderer Metalle, als Zink, Kobalt, Nickel, Silber, deren Oxyde gleichfalls in Ammoniak löslich sind, diese Reaction erfolge. Ich behandelte natürliche Schwefel- und Schwefel-Arsenverbindungen dieser Metalle auf die nämliche Art: es erfolgte keine Einwirkung; demnach wird nur das Kupfer durch Ammoniak ausgezogen. In dem von Kupfer erschöpften Rückstande konnte ich durch Kaliumeisencyanür keine Spur von rother Färbung erhalten, und somit war das Problem als Versuch des Laboratoriums vollständig gelöst.

Indem ich nun behufs der technischen Anwendung direct das Verhältniss des bei der Operation erforderlichen Ammoniaks zu bestimmen suchte, fand ich, dass es genau 1 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Kupfer bedarf. Da die Oxydation durch einen in die Flüssigkeit, in welcher das gepulverte Erz suspendirt gehalten wird, langsam eingeblasenen Luftstrom bewirkt wird, suchte ich auch die dazu nothwendige Menge Luft zu bestimmen, wobei ich fand, dass 1 Kilo Kupfer 833 Cub.-Decim.

Luft erfordert. Die Operation darf nicht sehr schnell erfolgen, denn bei erhöhter Temperatur würde ein grosser Theil des Ammoniaks mit fortgerissen werden. Man kann diesen Uebelstand nicht ganz beseitigen mittelst einer Vorrichtung, das Ammoniak wiederzugewinnen.

Die Kupfer-Ammoniaklösung wird nach der Trennung von dem Rückstande des Erzes zur Wiedergewinnung des Ammoniaks der Destillation unterworfen. Das Kupferoxyd scheidet sich in Form glimmerartiger, schwarzer, glänzender Blättchen aus. Ich habe auch bei directer Anwendung von gefaultem, passend behandelten, aber nicht destillirtem Urin dasselbe Resultat erhalten.

Dieses Verfahren kann bei dem Probiren der Erze vortheilhaft angewendet werden; man erhält das Kupfer als Regulus, indem man das Oxyd mit etwas Kohle reducirt.

---

2) Ueber ein Hydrosilicat des Natrons, als Bindemittel einer Breccie, im Sande von Sablonville aufgefunden.

Von L. Krafft und B. Delahaye.

(*Compt. rend. XXXV*, 143.)

In einem zum Bau eines Hauses angelegten Graben wurde ein aus Sand und Kieseln zusammengebacknes Gestein gefunden, in dessen Bindemittel wir ein neues Mineral — ein Hydrosilikat des Natrons — erkannten. Wir trafen dasselbe in den Festungswerken von Paris wieder an, wo es in einer Tiefe von 2 Met. unter der Oberfläche ziemlich beträchtliche Massen überzieht. Aus dem erwähnten Graben hatten die Arbeiter bereits 10,000 Kilogr. zu Tage gefördert. In den Umgebungen finden sich keine Spuren alter Hütten oder Senkgruben, so dass man an ein zufälliges Erzeugniss der Industrie denken könnte.

Das erwähnte Gestein erscheint als eine cavernose breccienartige Anhäufung, deren einzelne Sandkörner und Kieselfragmente durch das Natron-Hydrosilikat verbunden sind. Es ist porös und bröcklich, lässt zahlreiche Cavitäten erkennen, die von voluminösen, aus dem incrustirenden Mineral bestehenden Nieren angefüllt sind. Diese unregelmässig in der Sandmasse vertheilten Nieren sind voll Höhlen, deren Inneres mit kubischen oder warzenförmigen Krystallen ausgekleidet ist.

Die mit dem Rohmaterial sorgfältig wiederholten Analysen gaben uns folgendes Resultat:

Sandkörner	38,25	40,17
Etwas eisenhaltiger Thon	2,15	1,82
Lösliche Kieselsäure	12,00	13,24
Natron	9,00	10,04
Wasser und Kohlensäure	36,40	34,62
	98,80	99,89

Die Kohlensäure, welche wir bei unsern ersten Analysen aufgefunden hatten, rührt daher, dass die untersuchten Proben der Luft ausgesetzt gewesen waren; Spuren von Chlorüren und löslichen Sulfaten haben wir nicht bestimmt.

Analyse des Nierenkerns und der Krystalle.

Unlöslicher Stoff	1,151
Lösliche Kieselsäure	22,156
Schwefels. Natron	0,246
Natron	20,653
Chlornatrium	0,453
Wasser	55,341

Dieses neue Mineral ist vollkommen auflöslich in Wasser; absoluter Alkohol entzieht ihm etwas kaustisches Natron; die wässrige Lösung absorbirt an der Luft reichlich Kohlensäure, wobei sich kohlensaures Natron bildet und die Kieselsäure in den gelatinösen Zustand übergeht. Wahrscheinlich verdanken die Nieren ihre Abrundung einem ähnlichen Umstande, (z. B. Waschung durch Regenwässer) wobei die äussern Schichten weniger löslich und kieselsäurereicher werden.

Unter dieser Annahme lässt sich die Analyse mit der Formel $3NaO, 2SiO_3$ vereinigen, die Fritzsche für ein künstlich dargestelltes Silikat des Natrons aufgestellt hat, obwohl sie 2 p. C. Natron mehr fordert, als wir aufgefunden haben.

---

3) Ueber den Vanadgehalt verschiedener württembergischer Bohnerze.

Von Dr. A. Müller in Chemnitz.

Das mehrfach beobachtete Vorkommen von Vanad mit Eisenerzen und besonders im Haverlocher Bohnerz veranlasste mich während meines Aufenthaltes in Württemberg, die in diesem Lande so reich und schön auftretenden Bohnerze auf einen Gehalt an jenem seltenen Element zu prüfen.

Das Material, das ich der Güte des Herrn Prof. Fehling und der Königl. Bergwerksadministration verdanke, stammte theils aus der Umgegend von Tuttlingen in Oberschwaben, theils von Wasseralfingen bei Aalen.

Zur Darstellung und möglichst vollständigen Ausziehung des Vanad erhitzte ich nach Berzelius das Erz mit dem vierten Theil Salpeter zu wiederholten Malen, indem mir gewöhnlich die zweite Operation eine reichlichere Ausbeute gab und auch die dritte noch Vanad lieferte, schied aus der wässrigen hell bräunlichgelben Lösung Eisensäure und Thonerde ab und fällte mit Chlorbaryum. Wegen der schwierigen Zersetzbarkeit dieses Niederschlags schien es mir vortheilhafter, denselben mit Salzsäure unter Weingeistzusatz zu kochen, durch Ammoniak aus der Lösung nach Entfernung des Baryts Vanad- und Chromoxyd abzuscheiden (blaugrüner Niederschlag) und die getrockneten Oxyde mit Salpeter zu schmelzen, worauf die gewöhnliche Trennung durch Salmiak folgte.

Auf diese Weise gewann ich, ohne dass sich die Lösung völlig entfärbte, farblose theils, mehr aber hellgelbe kleine Kryställchen, welche auf Platinblech erhitzt unter Ammoniakentwikkelung schwarz wurden und dann zu einem dunkelrothen, beim Erkalten in purpurroth schillernden Nadeln erstarrenden Glase schmolzen;

welche auf Kohle erhitzt sich theilweise schmelzend in dieselben zogen, theils einen graphitähnlichen Rückstand von Oxydul hinterliessen;

welche der Phosphorsalzperle in der innern Flamme eine braunrothe, beim Erkalten chromgrüne, in der äussern anfangs fast kaum bemerkbare gelbliche, dann urangelbe Färbung ertheilten;

welche mit Ammoniak gekocht sich farblos lösten; die Flüssigkeit wurde durch Säuren gelb gefärbt, durch Gerbsäure dunkelblau gefällt, mit Schwefelammonium wurde die characteristisch bierfarbene Lösung erhalten.

Die Mutterlauge enthielt chromsaures Ammoniak — nach approximativen Gewichtsbestimmungen dürfte in den Bohnerzen vom Staatswald Hardt der Gehalt an Chromsäure nicht 0,05 p. C., an Vanadsäure nicht 0,03 p. C. übersteigen.

Aus einem Gemenge von Bohnerzen aus der Tuttlinger Gegend erhielt ich ferner einen Thonerdeniederschlag, welcher mit Leichtigkeit Phosphorsäure und Arsenik erkennen liess; eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure fand ich in allen Proben; auf Zink und Titan habe ich nicht geprüft, da ihre Gegenwart durch den Hohofenbetrieb dargethan ist.

---

4) Ueber das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen.

Die borsauren Salze zeigen nach H. Rose (Ber. d. Berl. Akademie) eine merkwürdige Analogie mit den entsprechenden kohlensauren Salzen, und namentlich ist der Einfluss des Wassers auf beide ein sehr ähnlicher. Wasser kann aus den Salzen beider schwachen Säuren letztere austreiben; bei der Zersetzung der kohlensauren Salze kann indessen die ausgeschiedene Säure entweichen, während die Borsäure, wenn sie durch den Einfluss des Wassers ausgetrieben worden ist, in der Flüssigkeit bleibt.

Aber die Borsäure kann oft aus ihren Salzen durch das Wasser noch vollständiger ausgeschieden werden, als die Kohlensäure. Schon vor sehr langer Zeit hat der Verfasser gezeigt, dass der gewöhnliche Borax in seiner concentrirten und in seiner sehr verdünnten Lösung gegen Salzauflösungen, namentlich gegen salpetersaures Silberoxyd sich auf eine ganz andere Weise verhält, und in der verdünnten Lösung scheint das Wasser die Borsäure so gänzlich von dem Natron geschieden zu haben, dass sie wie eine verdünnte Auflösung von Natronhydrat zu betrachten sei, in der gleichzeitig Borsäurehydrat gelöst ist, ohne mit dem Natron verbunden zu sein. Durch neuere Versuche zeigt der Verfasser, wie diese Zersetzung des Borax durch das Verhalten gegen Lackmustinctur durch das Auge sogleich erkannt werden kann. Er geht darauf zu den Analogien über, welche Borsäure und Kohlensäure in ihren Salzen zeigen, namentlich gegen Ammoniaksalze, gegen Auflösungen von Quecksilberchlorid, gegen Schwefel und gegen die Sulphide des Arseniks und des Antimons.

---

5) *Untersuchungen über die Gallussäuregährung.*

Von Robiquet.

(*Compt. rend. XXXV*, 19.)

Die Galläpfel enthalten ausser Gerbsäure und verschiedenen von den Chemikern schon beschriebenen Stoffen Pektose und Pektase. Dieses letztere Ferment, welches in löslichem und unlöslichem Zustande darin existirt, wirkt zugleich auf die Pektose und den Gerbstoff ein, erstere in Pektin, letzteren in Gallussäure überführend. Die Gegenwart von Wasser und eine Temperatur von 25—30° sind nothwendig zu dieser Reaction, welche in allen Punkten den gewöhnlichen Gährungsphänomenen ähnlich ist. Die gewöhnliche durch Aether dargestellte Gerbsäure enthält Pektase genug, um sich bei Gegenwart von Wasser freiwillig in Gallussäure zu verwandeln; wenn man sie aber reinigt oder ihre Lösungen einige Minuten zum Kochen erhitzt, erfolgt die Metamorphose nicht mehr.

Die Synaptase, die Hefe, Pflanzeneiweiss, thierisches Eiweiss, Legumin haben eine sehr unbestimmte Einwirkung auf die Gerbsäure, und verzögern vielmehr ihre Umwandlung in Gallussäure, statt sie zu beschleunigen.

Es ist eben so leicht, des Pektin der Früchte mittelst aus den Galläpfeln dargestellter Pektase in Pektinsäure überzuführen, als die Gerbsäure durch Pektase aus dem Safte frischer Wurzeln, vorzüglich der Rüben, in Gallussäure zu verwandeln.

Diese Erscheinung kann mit dem Namen der *Gallussäuregährung* bezeichnet werden; man darf aber nicht vergessen, dass sie mit der Pektinsäuregährung zusammenfällt.

Die syrupartige Flüssigkeit, welche man bei der Darstellung der Gerbsäure nach der Methode von Pelouze erhält, darf nicht als ein Gerbsäureäther betrachtet werden, sondern als eine Mischung von Wasser, Gerbsäure und Aether in veränderlichen Mengen. Es muss, damit eine Verbindung dieser Art stattfinde, eine der folgenden Bedingungen erfüllt sein: entweder muss man die Galläpfel hinreichend lange Zeit der Feuchtigkeit aussetzen, damit sich die Gerbsäure direct mit Wasser verbinde, und nachher mit wasserfreiem Aether ausziehen, oder man muss gewaschnen Aether anwenden, welcher Wasser genug enthält, um zu demselben Resultat zu gelangen.

6) Gefärbte Seiden-Cocons.

Roulin hat *(Compt. rend. XXXV, 149) rosenrothe Cocons* erhalten, indem er die Seidenraupen mit Maulbeerblättern fütterte, die mit *Chica* bestreut waren.*) Die erhaltenen Producte waren von intensiverer Farbe, als die blauen, welche der Verf. früher auf dieselbe Weise durch Anwendung von Indigo erhalten hatte; auch hofft der Verf. noch viel günstigere Resultate zu erhalten. Bei dem angestellten Versuche waren die Blätter nicht so oft gewechselt worden, als wünschenswerth ist, die grosse Hitze war den Thieren auch nicht zuträglich, so dass ungefähr der vierte Theil umkam, ehe sie sich verpuppten; da ferner die Chica von geringer Qualität und auch in so kleiner Menge angewendet worden war, dass die Raupen die letzten 4 oder 5 Tage nichts mehr davon erhalten konnten, so war das Resultat immerhin als günstig anzusehen.

Literatur.

Grundriss der Chemie. Zunächst bearbeitet für technische Lehranstalten von Dr. G. Wittstein. Erste Abtheilung. (Allgem. Theil und unorganische Chemie.) München 1852. J. Palm's Hofbuchhndlg.

Handbuch der Chemie von Leopold Gmelin. Vierte umgearbeitete Auflage. 35—36. Lieferung. (Enthaltend V. Bd. Bogen 45.—Ende.) Heidelberg bei K. Winter. 1852.

---

*) Eine Arbeit von Boussingault über diesen aus der *Bignonia chica* erhaltenen Farbstoff findet sich in *Ann. de chim. et de phys.* 1824. Eine Untersuchung desselben, mit welcher ich seit längerer Zeit beschäftigt bin, wird in einigen Monaten in diesem Journal erscheinen.

Erdmann.

XIX.

Untersuchungen über das Stibmethylium und seine Verbindungen.

Von

Hs. Landolt.

Zweite Abhandlung.

(Aus No. 72, 73 und 74 der Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vom Verfasser mitgetheilt).

In der letzten Abhandlung über das Stibmethyl*) wurde dargethan, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium nicht allein das Stibmethyl $StMe_3$, sondern auch noch ein anderer Körper, $StMe_4$, welchen ich Stibmethylium genannt habe, in Verbindung mit Jod gebildet werden kann, und welches Jodstibmethylium durch Vereinigung von 1 At. Stibmethyl mit 1 At. Jodmethyl entsteht. Es wurde gezeigt, dass dieses Stibmethylium ganz wie ein organisches Radikal sich verhält, und mit O, S, Chl, Jd, den Säuren etc. Verbindungen bilden kann, welche vollständig mit den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindungen verglichen werden können. Eine vollständigere Untersuchung dieser Stibmethyliumverbindungen soll nun Gegenstand vorliegender Abhandlung sein.

Als Material zur Darstellung der Stibmethyliumverbindungen dient das Jodstibmethylium, welches auf folgende Weise erhalten wird: Ein Gemenge von fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand wird in kleine Kolben gebracht, und darauf soviel Jodmethyl**) gegossen, als dient, um die Masse

*) S. dies. Journ. LII, 385.

**) Das Jodmethyl wird sehr leicht durch Einwirkung von Jod und

gehörig zu durchfeuchten. Bringt man sodann den Kolben, welcher sich immer mehr oder weniger stark erhitzt, mit dem von den Herren Prof. Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung über das Stibäthyl beschriebenen Apparat, durch welchen vorher längere Zeit Kohlensäure geleitet wird, in Verbindung, so geht zuerst überschüssiges Jodmethyl über, und nachher beim Erhitzen des Kolbens Stibmethyl. Diese Operation wird mit weitern Kolben wiederholt. In der Vorlage finden sich dann zwei Flüssigkeiten, die untere ist Stibmethyl ($StMe_3$), die obere Jodmethyl (MeJd), nach kurzer Zeit aber vereinigen sich beide, und bilden Jodstibmethylium ($StMe_4Jd$) als weisse krystallinische, oft steinharte Masse. Man löst diese in warmem Wasser, trennt das gewöhnlich noch beigemengte überschüssige Jodmethyl, und lässt die Lösung langsam auf dem Wasserbade verdampfen, wobei das Jodstibmethylium in ausgezeichnet schönen, grossen Krystallen herauskrystallisirt.

Stibmethylium.

Das reine Radikal konnte bis jetzt noch nicht mit Gewissheit dargestellt werden. Um es zu erhalten, sind folgende Versuche, die jedoch aus Mangel an Material unterbrochen werden mussten, angestellt worden: Fein geriebenes Jodstibmethylium wurde mit einem Ueberschuss von gepulvertem, und mit etwas

---

Phosphor auf Holzgeist erhalten. Der Holzgeist muss etwas wasserhaltig sein, indem sonst durch die zu starke Erhitzung ein grosser Theil von Jodmethyl verloren geht. Lässt man den Kolben dann stehen, so sammelt sich das Jodmethyl unten an; die überstehende Flüssigkeit, welche noch Holzgeist enthält, kann abgegossen und aufs neue mit Jod und Phosphor behandelt werden. Man destillirt hierauf mit Wasser, und setzt zu dem Destillat so lange Jod, als noch eine Entfärbung eintritt. Durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Rectificiren über Chlorcalcium erhält man dann das Jodmethyl rein. Zu bemerken ist, dass es nicht nothwendig ist, ein vollkommen reines Jodmethyl zur Darstellung des Jodstibmethyliums anzuwenden; eine geringe Menge Xylit, Aceton etc. im Holzgeist hat den Erfahrungen zufolge keinen Einfluss auf die Reinheit der Stibmethyliumverbindungen. Das angewandte Jodmethyl zeigte folgende Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	8,7	9,4
Wasserstoff	2,2	2,3
Jod	89,1	88,3
	100,0	100,0

Quarzsand vermischtem Antimonkalium in einem Kolben durcheinander geschüttelt, wobei die Luft sorgfältig abgehalten werden musste, indem sonst eine Entzündung eintrat. Hierauf brachte man den Kolben mit demselben Apparat, welcher zur Darstellung des Jodstibmethyliums benutzt worden war, in Verbindung und erhitzte. Es ging zuerst Wasser über, welches von Antimonkalium herrührte, das dasselbe während des Pulverns an sich gezogen hatte, und nachher beim stärkern Erhitzen eine ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelte.

Das erhaltene ölige Produkt zeigte viele Aehnlichkeit mit dem Stibmethyl. Es war wie dieses schwerer als Wasser und schien darin in geringem Grade löslich zu sein. Wurde es mit der Luft in Berührung gebracht, so trat momentan eine Entzündung ein, unter Abscheidung eines weissen Rauchs, welcher bei der Verdichtung ein weisses, in Wasser theilweise lösliches Pulver gab. Die Lösung reagirte schwach alkalisch. Der Geruch dieser Flüssigkeit war ebenfalls dem des Stibmethyls vollkommen ähnlich. Zu einer entscheidenden Elementaranalyse reichte die geringe Quantität, welche erhalten wurde, nicht hin.

Die Zusammensetzung des Stibmethyliums ergiebt sich aus den Analysen seiner Verbindungen. Es besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	48	25,40
12 At. Wasserstoff	12	6,35
1 At. Antimon	129	68,25
	189	100,00

Seine Formel ist: $StC_8H_{12} = StMe_4$.

Verbindungen des Stibmethyliums.

Das Stibmethylium erscheint in seinen Verbindungsverhältnissen so vollständig wie ein Metall, wie Kalium oder Ammonium, dass eine grössere Analogie kaum möglich ist. Es verbindet sich mit 1 At. S, Chl, Br, Jd, giebt mit 1 At. O eine Basis, welche an alkalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Kali und Ammoniak steht; diese Basis bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, die zum Theil sogar mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen isomorph zu sein scheinen. Eine Unterscheidung der Stibmethyliumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen ist auf nassem Wege kaum möglich. Mit Ausnahme des Schwefelstibmethyliums sind alle

Verbindungen geruchlos; ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen, in Wasser sind sie sämmtlich leicht, in Weingeist etwas schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich, nur das Doppelsalz von Chlorstibmethylium mit Chlorplatin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sämmtliche Verbindungen besitzen einen bittern Geschmack. Mehrere der Salze enthalten Krystallwasser, wie z. B. das neutrale schwefelsaure und das oxalsaure Salz; wasserfrei sind die Haloidsalze; einige ziehen Wasser aus der Luft an und zerfliessen, so das kohlensaure und oxalsaure Salz. Die Basis kann aus den Salzen nur durch Kali oder Natron ausgeschieden werden, was daran erkannt wird, dass wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab über die Oberfläche der Flüssigkeit hält, sich weisse Nebel bilden, da das Stibmethyliumoxyd etwas flüchtig ist. Ammoniak wirkt nicht mehr ein, im Gegentheil scheint durch eine Lösung von Stibmethyliumoxyd das Ammoniak aus seinen Salzen ausgeschieden zu werden, da ein mit Salzsäure benetzter Glasstab über einer solchen Flüssigkeit weit stärkere Nebel erzeugt, als über einer Lösung von Stibmethyliumoxyd. Das Verhalten der Stibmethyliumverbindungen gegen Reagentien stimmt ebenfalls ganz mit dem der Kaliumverbindungen überein, denn in keiner derselben lässt sich das Antimon durch Reagentien nachweisen, sie müssen ganz zerstört werden, ehe dasselbe mit seinen Eigenschaften hervortritt. Nur durch sehr lange dauernde Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas entsteht ein schwacher Niederschlag von Schwefelantimon; auch wenn Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, hierauf etwas Stibmethyliumsalz zugesetzt, und das aus einer Spitze hervorströmende Wasserstoffgas angezündet wird, erscheint an einer in die Flamme gehaltenen Porcellanschale ein schwacher Antimonspiegel, sonst aber ist das Antimon durch kein anderes Reagens, selbst concentrirte Salpetersäure nicht ausgenommen, nachweisbar. Der bittere Geschmack und das Verhalten beim Erhitzen sind daher beinahe die einzigen Unterscheidungszeichen der Stibmethyliumverbindungen von den Kalium- oder Ammoniumverbindungen.

Die Stibmethyliumsalze sind im Allgemeinen sehr beständig, man kann sie einer Temperatur von 100° bis 140° aussetzen, ohne dass sie eine Veränderung erfahren; nur wenn sie sehr lange in dieser Temperatur sich befinden, scheinen sie eine

Zersetzung zu erleiden, indem dann ein dem Stibmethyl ähnlicher Geruch auftritt. Ausser dem kohlensauren Salz ist in dieser Beziehung eine der am wenigsten beständigen Verbindungen noch das Jodstibmethylium. Wird dasselbe aus Wasser mehrere Male umkrystallisirt, so fängt es an zu riechen und es scheidet sich eine kleine Menge eines gelben, in Wasser schwer löslichen Körpers aus, welcher wahrscheinlich Jodstibmethyl ($StMe_3Jd_2$) ist. Aus diesem Grunde stimmen die Analysen dieses Stoffes und einiger anderer Verbindungen, welche nicht gleich aus frisch bereitetem Jodstibmethylium dargestellt worden waren, weniger gut.

Erhitzt man die Salze trocken, so fangen sie bei 180° bis 200° an zu rauchen, und entzünden sich dann unter Bildung einer grossen weissen Flamme. Wendet man ein am untern Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen an, so entwickelt sich ein weisser Dampf, welcher sich zum Theil an den Wänden des Röhrchens verdichtet, zum grössern Theil aber an der Mündung sogleich von selbst entzündet.

Was die Wirkung der Stibmethyliumsalze auf den thierischen Organismus betrifft, so sind hierüber im hiesigen physiologischen Institut einige Versuche angestellt worden, welche zeigten, dass in diesen Verbindungen das Antimon seine Wirksamkeit auf den Organismus ganz verliert, auf ähnliche Weise wie das Arsenik in den Kakodylverbindungen, was auch mit der Erscheinung, dass in den Stibmethyliumsalzen das Antimon durch Reagentien nicht nachweisbar ist, in vollstem Einklange steht. Einem Kaninchen wurde 5,4 Gramm einer 2,1 procentigen Lösung von Chlorstibmethylium, mithin beinahe 2 Gran desselben in die Drosselblutader eingespritzt, ohne dass sich irgend ein auffallendes Symptom zeigte; später nahm ich selbst 2 Gran Chlorstibmethylium in ungefähr 2 Drachmen Wasser gelöst, ohne auch nur die mindeste Wirkung zu verspüren. 8 Gran Jodstibmethylium einem Hunde innerlich gegeben, brachten ebenfalls kein Erbrechen hervor. Wenn dieses oder eines der andern Stibmethyliumsalze Wirksamkeit besitzt, so ist dieselbe ohne Zweifel ähnlich der der entsprechenden Kalisalze, jedenfalls zeigt aber keines derselben brechenerregende Eigenschaften.

Stibmethyliumoxyd.

Wird eine wässerige Lösung von Jodstibmethylium mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, so bildet sich momentan Jodsilber, und in der Auflösung hat man Stibmethyliumoxyd. Man filtrirt hierauf schnell, und verdunstet die Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, wo dann eine weisse krystallinische Masse zurückbleibt, welche ohne Zweifel Stibmethyliumoxydhydrat darstellt. Dieser Körper verhält sich in allen Beziehungen vollständig wie Kalihydrat, er ist ungemein ätzend, bewirkt zwischen den Fingern dasselbe schlüpfrige Gefühl wie Kali, und zerfliesst an der Luft, indem er Kohlensäure und Wasser anzieht. In Wasser und Weingeist ist er leicht löslich, in Aether unlöslich; die wässerige Lösung besitzt einen laugenartigen Geruch und Geschmack, rothes Lackmuspapier bläut sie momentan. Wird dieselbe der Luft ausgesetzt, so zieht sie Kohlensäure an, und braust dann stark auf mit Säuren. Setzt man zu dem gebildeten kohlensauren Salz Kalkwasser, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und die reine Basis befindet sich wieder in der Auflösung. Das Stibmethyliumoxyd scheint in geringem Grade flüchtig zu sein, denn hält man über die Auflösung desselben einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen weisse Nebel; man kann jedoch die Lösung wiederholt unter der Luftpumpe abdampfen, ohne dass ein Verlust bemerkbar wird. Erhitzt man das Stibmethyliumoxyd in einer Probirröhre, so entstehen Dämpfe, welche sich an der Luft unter Abscheidung von Antimonoxyd und metallischem Antimon entzünden; bei sehr vorsichtiger Erhitzung kann ein Theil der Basis ohne Zersetzung sublimirt werden.

Die wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds zeigt gegen die Lösungen verschiedener Metallsalze folgendes Verhalten:

Setzt man zu der Lösung eines Ammoniaksalzes Stibmethyliumoxydlösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, ohne dass man nöthig hat zu erhitzen.

Baryt, Strontian und Kalk werden aus ihren Lösungen sogleich gefällt.

In Magnesia und Thonerdesalzen entsteht ein weisser, flokkiger Niederschlag.

In Chromoxydsalzen entsteht ein grüner, voluminöser Niederschlag, welcher in einem Ueberschuss von Stibmethyliumoxyd löslich ist, durch Kochen jedoch wieder ausgefällt werden kann.

Eisenoxydul und Eisenoxyd werden aus ihren Lösungen sogleich ausgeschieden.

Manganoxydul wird als weisser, schnell braun werdender Niederschlag gefällt.

In Kobaltoxydsalzen entsteht ein blauer, nachher sich grün färbender Niederschlag, welcher durch Kochen nicht mehr verändert wird.

Zinkoxyd wird als weisser, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag präcipitirt.

In der Lösung eines Zinnoxydulsalzes bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich beim Erhitzen braun färbt.

Platinchlorid giebt mit Stibmethyliumoxyd einen gelben, schwer löslichen Niederschlag.

Bleioxyd wird sogleich gefällt.

Kupfersalze geben einen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher im Ueberschuss von Stibmethyliumoxyd nicht mehr löslich ist.

Quecksilberoxydul wird aus seinen Lösungen schwarz, Quecksilberoxyd gelb präcipitirt.

In Silbersalzen entsteht ein brauner Niederschlag.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds mit Schwefel gekocht, so erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von verdünnten Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefelmilch ausgeschieden wird.

Setzt man Jod in kleinen Quantitäten zu einer wässerigen Stibmethyliumoxydlösung und schüttelt, so verschwindet dasselbe und man erhält eine farblose Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle von Jodstibmethylium giebt. Daneben scheidet sich noch eine kleine Menge eines schwarzen, undurchsichtigen, schwerflüssigen Körpers aus, welcher wie geschmolzenes Jod aussieht, in Wasser unlöslich ist, und beim Erhitzen zuerst Joddämpfe ausstösst, sich dann aber unter Zurücklassung von Jodantimon entzündet. Von Kalilauge wird er nur sehr langsam

aufgelöst. Möglich, dass dieser Körper jodsaures Stibmethyliumoxyd ist.

Die Zusammensetzung des Stibmethyliumoxyds ergiebt sich aus den Analysen seiner Salze. Es besteht aus:

8 At.	Kohlenstoff	48	24,37
12 At.	Wasserstoff	12	6,09
1 At.	Antimon	129	65,48
1 At.	Sauerstoff	8	4,06
		197	100,00

Formel $(StMe_4)O$.

Einfach Schwefelstibmethylium.

Diese Verbindung wird am leichtesten auf folgende Weise erhalten: Eine weingeistige oder wässrige Lösung von Stibmethyliumoxyd wird in zwei gleiche Hälften getheilt, der eine Theil vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und hierauf der andere zugesetzt. Dampft man dann die Flüssigkeit bei abgehaltener Luft, am besten in einer Retorte, schnell ab, so bleibt die Verbindung als amorphes Pulver von grüner Farbe zurück. Es besitzt einen starken mercaptanähnlichen Geruch, und wird von Wasser und Weingeist leicht aufgenommen; in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen sind farblos, und geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag. Es scheint ziemlich flüchtig zu sein, denn wird eine wässrige oder weingeistige Lösung desselben destillirt, so findet man im Destillat nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelstibmethylium. Beim Erhitzen in einem Röhrchen schmilzt es zuerst, und wird nachher unter Bildung sich entzündender Dämpfe zersetzt, zurück bleibt ein gelbrother Beschlag von Schwefelantimon.

Bringt man das Schwefelstibmethylium mit der Luft in Berührung, so oxydirt es sich sehr schnell, und verwandelt sich in ein gelbes, nach und nach weiss werdendes Pulver, welches in Weingeist ganz, in Wasser jedoch nicht mehr vollständig löslich ist. Die Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs braunen, bald aber schwarz werdenden Niederschlag. Mit Aether übergossen verwandelt er sich in eine weiche schmierige Masse, löst sich jedoch nicht. Erhitzt man dieses weisse Oxydationsproduct auf dem Platinbleche, so färbt es sich anfangs schön dunkelgrün, welche Färbung beim Erkalten wieder ver-

schwindet, beim stärkern Erhitzen wird es wieder weiss, und entzündet sich dann.

Die Schwefelbestimmung konnte wegen der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung nur annähernd ausfallen. Eine in einem verschlossenen Gefässe gewogene Menge von Schwefelstibmethylium wurde schnell in einem Kölbchen in Wasser gelöst, und sogleich eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zugesetzt. Es bildete sich ein gelbrother flockiger Niederschlag, welcher nach einiger Zeit verschwand, wofür sich schwarzes Schwefelblei ausschied. Dieses wurde auf einem Filter gesammelt, mit Salpetersäure vollständig oxydirt, und die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft und geglüht.

0,1395 Grm. Substanz gaben:

0,1175 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 8,86 p. C. Schwefel.

8 At. Kohlenstoff	48	23,41	
12 At. Wasserstoff	12	5,85	
1 At. Antimon	129	62,93	
1 At. Schwefel	16	7,81	8,86
	205	100,09	

Formel $(StMe_4)S$.

Aus dem Umstande, dass eine mit Schwefel gekochte Lösung von Stibmethyliumoxyd beim Vermischen mit einer Säure Schwefelmilch giebt, lässt sich schliessen, dass auch noch höhere Schwefelungsstufen des Stibmethyliums erhalten werden könnten.

Jodstibmethylium.

Die Darstellung dieser Verbindung ist vorn angegeben. Das Jodstibmethylium krystallisirt im hexagonalen System, es bildet ausgezeichnet schöne sechsseitige Tafeln, deren Säulenflächen sich alle unter 120° schneiden, und deren Endflächen gerade sind. Der Querdurchmesser der Tafeln betrug 10 bis 15 Millimeter. Die Krystalle sind meist treppenförmig übereinander gelagert; sie führen mechanisch eingeschlossenes Wasser, und decrepitiren daher beim Erhitzen. Es ist dieses Salz in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich. 1 Theil Jodstibmethylium löst sich in 3,3 Th. Wasser von 23°; in Aether ist er schwer löslich. Der Geschmack ist salzig, hinterher bitter. Wird die Verbindung in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so zerfällt sie erst zu Pulver, und fängt dann bei 200° an, sich zu

zersetzen, wobei sie nach und nach vollständig verschwindet. Hierbei bilden sich dicke weisse Dämpfe, welche den Geruch des Stibmethyls besitzen, und sich theils an der Röhre als Beschlag anlegen, zum grössern Theil aber an der Mündung entzünden, wobei sich jedesmal Ringe von Rauch bilden, ähnlich wie bei Phosphorwasserstoffgas. Von dem Beschlag in der Röhre löst sich durch Kochen mit Wasser nur wenig auf; wird die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus Jodsilber und metallischem Silber besteht. Die Reduction des salpetersauren Silberoxyds geschieht ohne Zweifel durch reines Stibmethyl oder Stibmethylium, welches bei der Zersetzung frei werden muss. Da auch noch Jodsilber gefällt wird, scheint ein kleiner Theil von Jodstibmethylium dabei unverändert zu sublimiren.

Das Jodstibmethylium kommt in seinen übrigen Verhältnissen mit dem Jodkalium vollständig überein. Salzsäure zersetzt dasselbe unter Bildung von Chlorstibmethylium; Chlor, Brom und Salpetersäure scheiden augenblicklich Jod aus. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so entwickeln sich ganz wie bei Jodkalium Dämpfe von Jodwasserstoffsäure, während Jod frei wird unter Bildung von schwefliger Säure. Das Jodstibmethylium in seiner wässrigen Lösung hat die Eigenschaft, Jodquecksilber in der gelben Modification in nicht unbeträchtlicher Quantität aufzulösen; wendet man rothes Jodquecksilber an, und kocht, so verwandelt sich dasselbe in die gelbe Modification, und löst sich dann erst auf. Lässt man hierauf die Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein grosser Theil desselben und zwar immer in der gelben Modification wieder aus.

Das Jodstibmethylium zeigt gegen den electrischen Strom ein ganz merkwürdiges Verhalten. Wird eine wässrige Lösung desselben der Electrolyse unterworfen, so scheidet sich am negativen Pol Jod, und ausserdem eine kleine Menge von Sauerstoffgas aus, an der positiven Electrode tritt dagegen eine reichliche Gasentwicklung ein, während zugleich die Flüssigkeit milchig wird, eine alkalische Reaction annimmt, und nach Stibmethyl zu riechen beginnt. Das am positiven Pol entwickelte Gas, welches an Volum ungefähr das Zehnfache des am andern Pol ausgeschiedenen Sauerstoffgases beträgt, ist antimonhaltig, es besitzt den Geruch des Stibmethyls in einem ausgezeichneten Grade,

und lässt sich leicht unter Abscheidung eines weissen Rauchs entzünden. Wird dasselbe mit einer alkoholischen Jodlösung geschüttelt, so verschwindet die Farbe derselben, und es tritt eine Volumverminderung des Gases ein. Diese Verhältnisse führen auf die Vermuthung, dass der gasförmige Körper reines Stibmethylium sein könnte, obschon seine physikalischen Eigenschaften von denjenigen der durch Destillation von Jodstibmethylium mit Antimonkalium erhaltenen Verbindung abweichend sind. Die nähere Untersuchung musste leider wegen Mangel an an Material unterbleiben. Da am einen Pol Sauerstoffgas erscheint, findet zugleich noch Wasserzersetzung statt.

Wird Stärkekleister mit Jodstibmethylium versetzt, und damit Filtrirpapier bestrichen, so verhält sich ein solches Papier gegen Ozon ganz auf die gleiche Weise wie mit Jodkalium bereitetes, es scheint sogar noch empfindlicher zu sein. Uebergiesst man Natriumamalgam mit wässriger Jodstibmethyliumlösung, so entstehen fortwährend kleine Explosionen, welche von einer Feuererscheinung begleitet sind; dabei wird metallisches Antimon abgeschieden.

In der allgemeinen Uebersicht über die Verbindungen des Stibmethyliums ist schon angeführt worden, dass eine wässrige Lösung von Jodstibmethylium sich durch wiederholtes Abdampfen allmählich zersetzt, indem dabei eine kleine Menge eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers gebildet wird, welcher jedoch nicht näher untersucht werden konnte. Gleichzeitig tritt dann immer der Geruch nach Stibmethyl auf. Dieser gelbe Körper erscheint auch, jedoch nicht immer, wenn festes Jodstibmethylium dem Sonnenlicht ausgesetzt wird.

Die Verbrennung der Verbindung geht mit Kupferoxyd ganz leicht von statten. In den vordern Theil der Verbrennungsröhre werden Kupferspähne gebracht, um das Jod zurückzuhalten. Die Jodbestimmung des zuvor unter dem Exsiccator getrockneten Salzes geschah auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd. Man findet hiebei immer 1 p. C. Jod mehr, als der Formel entspricht, was ausser dem Umstande, dass bei Jodbestimmungen gewöhnlich zu viel Jod erhalten wird, noch davon herrühren kann, dass zu diesen Bestimmungen nicht mehr frisches Jodstibmethylium genommen werden konnte.

1. 0,562 Grm. Substanz gaben:
0,3139 Grm. Kohlensäure = 15,23 p. C. Kohlenstoff.
0,2123 „ Wasser = 4,19 „ Wasserstoff.
2. 0,918 Grm. Substanz gaben:
0,521 Grm. Kohlensäure = 15,48 p. C. Kohlenstoff.
0,333 „ Wasser = 4,03 „ Wasserstoff.
3. 1,005 Grm. Substanz gaben:
0,5822 Grm. Kohlensäure = 15,79 p. C. Kohlenstoff.
0,3710 „ Wasser = 4,10 „ Wasserstoff,
4. 0,669 Grm. Substanz gaben:
0,384 Grm. Kohlensäure = 15,65 p. C. Kohlenstoff.
5. 0,436 Grm. Substanz gaben:
0,3296 Grm. Jodsilber = 40,84 p. C. Jod.
6. 0,598 Grm. Substanz gaben:
0,5975 Grm. Jodsilber = 41,18 p. C. Jod.
7. 0,715 Grm. Substanz gaben:
0,546 Grm. Jodsilber = 41,26 p. C. Jod.
8. 0,546 Grm. Substanz gaben:
0,418 Grm. Jodsilber = 41,36 p. C. Jod.

			Gefunden:			
8 At. Kohlenstoff	48	15,17	15,23	15,48	15,79	15,65
12 At. Wasserstoff	12	3,79	4,19	4,03	4,10	
1 At. Antimon	129	40,86	39,74	39,31	38,85	
1 At. Jod	127	40,18	40,84	41,18	41,26	41,36
	316	100,00	100,00	100,00	100,00	

Formel: $(StMe_4)Jd$.

Bromstibmethylium.

Diese Verbindung wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit einer heissen Lösung von Bromquecksilber erhalten. Filtrirt man hierauf vom Jodquecksilber ab und dampft ein, so erhält man ein schönes, in Wasser und Weingeist leicht lösliches, in Aether unlösliches Salz, dessen Form nicht genau bestimmt werden konnte. Sein Geschmack ist salzig bitter. Wird es erhitzt, so liefert es weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, eine Ausscheidung von Brom wird dabei nicht beobachtet. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen augenblicklich bromwasserstoffsaure Dämpfe; Salpetersäure scheidet Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich eine Lösung von Bromstibmethylium ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibmethylium wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,448 Grm. Substanz gaben:
0,3022 Grm. Kohlensäure = 18,39 p. C. Kohlenstoff.
0,2036 „ Wasser = 5,05 „ Wasserstoff.

2. 0,1775 Grm. Substanz gaben:
0,1230 Grm. Bromsilber = 29,49 p. C. Brom.

3. 0,2496 Grm. Substanz gaben:
0,173 Grm. Bromsilber = 29,51 p. C. Brom.

			Gefunden:	
8 At. Kohlenstoff	48	17,84	18,39	
12 At. Wasserstoff	12	4,46	5,05	
1 At. Antimon	129	47,96	47,07	
1 At. Brom	80	29,74	29,49	29,51
	269	100,00	100,00	

Formel: $(StMe_4)Br$.

Chlorstibmethylium.

Man erhält diese Verbindung am besten, wenn zu einer wässrigen Lösung von Jodstibmethylium genau so lange eine heisse Sublimatlösung gesetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodquecksilber*) erfolgt. Filtrirt man hierauf, und verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation, so scheidet sich das Chlorstibmethylium in weissen, dem hexagonalen Systeme angehörenden Krystallen aus. Sechsseitige Tafeln, wie sie beim Jodstibmethylium vorkommen, konnten ganz deutlich beobachtet werden. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, eben so in Weingeist, fast unlöslich in Aether. Ihr Geschmack ist bitter und salzig. Erhitzt man das Salz in

*) Bemerkenswerth ist, dass wenn man heisse Sublimatlösung in eine kalte Jodstibmethyliumlösung giesst, oft ein gelbes voluminöses Jodquecksilber erhalten wird, welches sich nur sehr schwer in die rothe Modification überführen lässt. Reiben, Erhitzen etc. hat fast gar keinen Einfluss auf dasselbe. Wendet man aber sonst eine der zwei Lösungen oder beide kalt oder warm an, und giesst die Sublimatlösung in die Jodstibmethyliumlösung oder umgekehrt, so erhält man, einzig jenen obigen Fall ausgenommen, zwar auch das Jodquecksilber in der gelben Modification, die sich jedoch dann immer mehr oder weniger schnell von selbst in die rothe umwandelt.

einem Röhrchen, so bläht es sich auf, und verschwindet beim stärkern Erhitzen nach und nach vollständig, unter Entwicklung sich an der Luft entzündender Dämpfe. In dem weissen Beschlag, welcher sich an den kältern Theilen der Röhre absetzt, ist Chlorantimon enthalten.

Das Chlorstibmethylium scheint nicht wie der Salmiak mit den Magnesiasalzen Doppelverbindungen zu geben, denn versetzte man eine Lösung eines Bittererdesalzes mit Chlorstibmethylium, und fügt hierauf Stibmethyliumoxydlösung oder Ammoniak hinzu, so erfolgt dennoch ein Niederschlag von Bittererdehydrat.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Chlorstibmethylium sogleich chlorwasserstoffsaures Gas.

Die Chlorbestimmung geschah durch salpetersaures Silberoxyd.

1. 0,1835 Grm. Substanz gaben:
0,1158 Grm. Chlorsilber = 15,60 p. C. Chlor.
2. 0,1645 Grm. Substanz gaben:
0,1045 Grm. Chlorsilber = 15,70 p. C. Chlor.

8 At. Kohlenstoff	48	21,37		
12 At. Wasserstoff	12	5,35		
1 At. Antimon	129	57,46		
1 At. Chlor	35,5	15,81	15,60	15,70
	224,5	100,00		

Formel: $(StMe_4)Chl$.

Chlorplatin-Chlorstibmethylium.

Wird eine wässrige Lösung von Chlorstibmethylium mit Platinchlorid versetzt, so bildet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher auf Zusatz von Wasser und Kochen gelöst werden kann. Beim Erkalten scheiden sich dann kleine Krystalle des Doppelsalzes aus, welche zwischen Papier getrocknet werden.

Das Chlorplatin-Chlorstibmethylium bildet ein schön orangegelbes krystallinisches Pulver. Es ist die am schwersten lösliche Stibmethyliumverbindung, welche bis jetzt bekannt ist, und steht in Beziehung auf seine Löslichkeit in Wasser zwischen Kaliumplatinchlorid und Natriumplatinchlorid. Mit vielem Wasser übergossen, färbt es dasselbe gelb, löst sich jedoch erst beim Kochen vollständig. In Weingeist und Aether ist es ganz unlöslich, schwer löslich in Alkalien, leichter dagegen in Salzsäure. Erhitzt man das Doppelsalz, so färbt es sich schwarz und ent-

zündet sich sehr bald; zurück bleibt eine zu Kugeln zusammengeschmolzene Legirung von Platin mit Antimon, aus welcher sich das letztere durch Kochen mit Königswasser nur unvollständig entfernen lässt.

Der Gehalt an Platin wurde auf folgende Weise zu bestimmen versucht: 1 Theil der Verbindung wurde mit 2 Theilen gepulvertem Salpeter innig gemengt, darauf $^1/_2$ Theil Kalihydrat zugesetzt, und das Ganze in einem Porcellantiegel eine halbe Stunde lang in Fluss erhalten. Die Masse wurde sodann mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene rostfarbene Platinoxydkali auf einem Filter gesammelt, getrocknet und schwach geglüht. Den Rückstand kochte man hierauf mit Salzsäure oder Salpetersäure, und brachte das erhaltene metallische Platin auf ein Filtrum, wo es gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht wurde. Noch feucht darf das Platinoxydkali nicht mit Salzsäure behandelt werden, indem es sich langsam darin auflöst, auch die Zersetzung durch Schwefelsäure ist in der Kälte nicht vollständig.

1. 0,4211 Grm. Substanz gaben:
0,1042 Grm. Platin = 24,75 p. C.
2. 0,5425 Grm. Substanz gaben;
0,1390 Grm. Platin = 25,62 p. C.

8 At. Kohlenstoff	48	12,18		
12 At. Wasserstoff	12	3,04		
4 At. Antimon	129	32,72		
1 At. Platin	98,7	25,02	24,75	25,62
3 At. Chlor	106,5	27,02		
	394,2	100,00		

Die Formel ist daher: $(StMe_4)Chl + PtChl_2$.

Cyanstibmethylium.

Setzt man zu einer Lösung von Jodstibmethylium eine Lösung von Cyanquecksilber, so entsteht anfangs ein gelblicher Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Jodquecksilber besteht, und der sich bald, ohne dass man zu erwärmen braucht, wieder löst. Dabei entwickelt sich, besonders beim Erhitzen, ein schwacher Geruch nach Blausäure. Dampft man ab, so erhält man harte glänzende Krystalle, welche ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibmethylium, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium, bestehen. Die Untersuchungen über diese Verbindung konnten wegen Mangel an Material nicht weiter fortgesetzt werden,

Stibmethyliumoxydsalze.

Neutrales schwefelsaures Stibmethyliumoxyd.

Dieses Salz erhält man am besten auf die Weise, dass eine wässrige Lösung von Jodstibmethylium mit einer heissen Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd genau so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag von Jodsilber erfolgt. Filtrirt man hierauf und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein, so erhält man farblose Krystalle, welche zwischen Papier gepresst und an der Luft trocknen gelassen werden. Die Form derselben scheint rhombisch zu sein, es fanden sich darunter schwerspathähnliche Formen.

Diese Krystalle sind wasserhaltig, sie entsprechen der Formel $(StMe_4)O, SO_3 + 5$ aq. An der Luft verwittern sie nicht, bringt man sie aber unter den Exsiccator, so verlieren sie einen Theil ihres Wassers, und zerfallen zu einem weissen Pulver, der letzte Rest geht jedoch erst durch Erhitzen auf 100° weg. Wird das Salz in einem Chlorzinkbade stärker erhitzt, so fängt es bei 120 bis 130° an langsam sich zu zersetzen, wobei der Geruch nach Stibmethyl auftritt, es schmilzt dann bei 150°, und in noch höherer Temperatur, bei 180° findet vollständige Zerlegung mit Feuererscheinung statt. Auch schon durch längeres Erhalten in einer Temperatur von 100° scheint eine allmähliche Zersetzung vor sich zu gehen.

Das wasserfreie und wasserhaltige schwefelsaure Stibmethyliumoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich; übergiesst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so erhitzt es sich heftig. In Weingeist sind beide Verbindungen ebenfalls löslich, in Aether unlöslich. Ihr Geschmack ist bitter salzig.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst, und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Zu Nr. 1 wurde wasserfreies Salz angewandt, zu Nr. 2 die wasserhaltigen Krystalle, und die Schwefelsäure dann auf die wasserfreie Verbindung berechnet.

1. 0,2963 Grm. wasserfreie Substanz gaben:

0,1475 Grm. schwefelsauren Baryt = 17,09 p. C. Schwefelsäure.

2. 0,2620 Grm. krystallisirte Substanz, entsprechend 0,2222 Grm. wasserfreies Salz, gaben:

0,1086 Grm. schwefelsauren Baryt = 16,78 p. C. Schwefelsäure.

Das wasserfreie schwefelsaure Stibmethyliumoxyd besteht demnach aus:

8 At. Kohlenstoff	48	20,25		
12 At. Wasserstoff	12	5,06		
1 At. Antimon	129	54,43		
1 At. Sauerstoff	8	3,38		
1 At. Schwefelsäure	40	16,88	17,09	16,78
	237	100,00		

Formel: $(StMe_4)O, SO_3$.

Wasserbestimmungen.

1. 0,3494 Grm. Substanz verloren durch Trocknen auf dem Wasserbade 0,0531 Grm. Wasser = 15,20 p. C.

2. 0,6842 Grm. Substanz verloren 0,1070 Grm. Wasser = 15,64 p. C.

Die Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes ist demnach:

			Gefunden:	
1 At. $(StMe_4)O, SO_3$	237	84,04	84,36	84.80
5 At. Wasser	45	15,96	15,64	15,20
	283	100,00	100,00	100,00

Formel: $(StMe_4)O, SO_3 + 5$ aq.

Es wurde auch versucht, einen Alaun durch Vermischen von 1 At. schwefelsaurem Stibmethyliumoxyd mit 1 At. schwefelsaurer Thonerde darzustellen, was aber nicht gelang. Die beiden Salze krystallisirten unverändert neben einander wieder heraus.

Zweifach schwefelsaures Stibmethyliumoxyd,

Um dieses Salz darzustellen, bringt man zu einer wässrigen Lösung von 1 At. neutralem schwefelsaurem Stibmethyliumoxyd genau 1 At. Schwefelsäurehydrat, und erhält dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne harte durchsichtige Krystalle, worunter vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken vorkommen. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist schwerer, und in Aether beinahe ganz unlöslich. Es besitzt einen stark sauren, und hinterher bittern Geschmack. Beim Erhitzen verhält es sich ganz wie die neutrale schwefelsaure

Verbindung. Wird das Salz in wenig Wasser gelöst, mit Weingeist versetzt und durch Aether wieder ausgefällt, so erhält man durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation zuletzt das neutrale schwefelsaure Stibmethyliumoxyd. In dieser Beziehung verhält es sich also ganz wie das saure schwefelsaure Kali.

Krystallwasser enthält das Salz keines. Das basische Wasser konnte wie beim sauren schwefelsauren Kali durch Erhitzen auf 120° nicht ausgetrieben werden.

Die Analyse der Verbindung geschah auf die gewöhnliche Weise.

1. 0,671 Grm. Substanz gaben:

0,421 Grm. Kohlensäure = 16,98 p. C. Kohlenstoff.

0,268 „ Wasser = 4,43 „ Wasserstoff.

2. 0,4118 Grm. Substanz gaben:

0,3360 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,01 p. C. Schwefelsäure.

3. 0,178 Grm. Substanz gaben:

0,146 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,15 p. C. Schwefelsäure.

			Gefunden:	
8 At. Kohlenstoff	48	16,78	18,98	
13 At. Wasserstoff	13	4,55	4,43	
1 At. Antimon	129	45,11		
2 At. Sauerstoff	16	5,59		
2 At. Schwefelsäure	80	27,97	28,01	28,15
	286	100,00		

Formel: $(StMe_4)O, HO + 2SO_3$.

Salpetersaures Stibmethyliumoxyd.

Eine wässrige Jodstibmethyliumlösung wird so lange mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bis kein Niederschlag von Jodsilber mehr erfolgt, sodann abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle sind wasserfrei. Die Form derselben konnte nicht genau bestimmt werden, lässt man aber einen Tropfen der wässrigen Lösung des Salzes auf einer Glasplatte unter dem Mikroskop verdunsten, so bemerkt man ganz die gleichen grobstrahligen Formen wie bei Salpeter. In Wasser ist das salpetersaure Stibmethyliumoxyd sehr leicht löslich, in Weingeist und Aether schwer. Es besitzt einen bittern und zugleich herben

Geschmack; kühlend kann er nicht genannt werden. Erhitzt man das Salz, so stösst es anfangs weisse Dämpfe aus, welche sich bald entzünden, und dann verpufft die ganze Masse schnell mit grosser weisser Flamme, ganz ähnlich wie ein Gemenge von Salpeter mit Kohle. Es scheint dieses Salz sehr beständig zu sein, denn man kann es mit concentrirter Salpetersäure kochen, ohne dass eine Zersetzung erfolgt.

Die Salpetersäurebestimmung ist auf folgende Weise vorgenommen worden: Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockniss eingedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist behandelt, und in die Flüssigkeit Kohlensäuregas geleitet, um eine etwaige in Weingeist lösliche Verbindung von Baryt mit Stibmethyliumoxyd zu zersetzen, welche sich aber nicht zu bilden scheint, da sich kein kohlensaurer Baryt ausscheidet. Der Weingeist wurde abgegossen, der Rückstand in Wasser gelöst, durch Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, und hierauf aus der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Lösung des salpetersauren Baryts der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,6054 Grm. Substanz gaben:

0,2730 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,91 p. C. Salpetersäure.

8 At. Kohlenstoff	48	19,13	
12 At. Wasserstoff	12	4,78	
1 At. Antimon	129	51,39	
1 At. Sauerstoff	8	3,19	
1 At. Salpetersäure	54	21,51	20,91
	251	100,00	

Formel: $(StMe_4)O, NO_5$.

Kohlensaures Stibmethyliumoxyd.

Das *einfach kohlensaure Salz* erhält man durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von Jodstibmethylium mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd. Wird die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt eine undeutlich krystallisirte, etwas gelblich gefärbte durchsichtige Masse zurück, welche an der Luft sehr leicht zerfliesst, alkalisch reagirt, und in Wasser und Weingeist leicht, in Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Geschmack ist bitter und laugenartig. Die Verbindung ist sehr

unbeständig, indem sie bald nach Stibmethyl zu riechen anfängt. Beim Erhitzen verhält sie sich wie die übrigen Stibmethyliumverbindungen; Krystallwasser scheint sie keines zu enthalten.

Leitet man in die Lösung des einfach sauren Salzes oder in eine Stibmethyliumoxydlösung Kohlensäuregas, und dampft nachher ab, so erhält man das *zweifach kohlensaure Stibmethyliumoxyd*. Dasselbe krystallisirt schwer in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, welche an der Luft zerfliessen, ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Es reagirt alkalisch und besitzt einen bittern Geschmack. In fester Form aufbewahrt, zersetzt es sich wie die einfach kohlensaure Verbindung ebenfalls sehr bald. Die wässrige Lösung dieses Salzes entwickelt beim Erhitzen Kohlensäuregas, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Diese beiden Verbindungen konnten ihrer Zerfliesslichkeit und leichten Zersetzbarkeit wegen nicht analysirt werden, sie entsprechen aber ohne Zweifel den Formeln:

$$(StMe_4)O, CO_2$$

und $(StMe_4)O, HO + 2CO_2$.

Essigsaures Stibmethyliumoxyd entsteht durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit essigsaurem Silberoxyd. Diese Verbindung ist noch unbeständiger als das kohlensaure Salz; wird die wässrige Lösung derselben eingedampft, so erhält man eine dunkel gefärbte, syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, welche nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Saures weinsaures Stibmethyliumoxyd ist in Wasser viel leichter löslich, als das saure weinsaure Kali.

Oxalsaures Stibmethyliumoxyd erhält man, wenn eine Lösung von Stibmethyliumoxyd mit Oxalsäure neutralisirt wird. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so resultirt ein deutlich krystallisirtes, beständiges Salz, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich ist, an der Luft allmählich zerfliesst, und eine bedeutende Quantität Krystallwasser enthält.

XX.

Ueber das Stannäthyl.

Von

A. Cahours und ***A. Riche.***

(*Compt. rend. XXXV*, 91.)

Die schönen Untersuchungen Frankland's über die Isolirung der Alkoholradikale haben gezeigt, dass man bei der Einwirkung des metallischen Zinks auf die Jodwasserstoffäther bei 150° ausser diesen Radikalen verschiedene Verbindungen des Zinks mit Wasserstoff-Carbureten erhält, welche die Zusammensetzung des Methyls, Aethyls und Amyls haben. Am Schlusse seiner Arbeit bemerkt Frankland, dass Arsenik, Zinn und Kalium die Zersetzung des Jodwasserstoffäthers leicht bewirken, während Eisen, Blei, Quecksilber und Kupfer nicht auf ihn einwirken, wenigstens innerhalb einer Temperatur von 150—200°.

Nach diesem war es wahrscheinlich, dass man bei der Einwirkung verschiedener Metalle auf die Jodwasserstoffäther in mehreren Fällen zu Resultaten gelangt, welche eine mehr oder weniger nahe Analogie mit denen des Zinks darbieten. Wir unternahmen daher diesen Gegenstand betreffende Untersuchungen und haben für das Zinn folgende Resultate erlangt.

Erhitzt man in einem Oelbade bei einer Temperatur von 160—180° Zinnfeile mit Jodwasserstoffäther in zugeschmolzenen Röhren, so sieht man die Flüssigkeit allmählich sich vermindern und nach 20 — 24 Stunden erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer aus grossen Krystallen gebildeten Masse. Diess feste Product ist ein Gemisch von unveränderter Zinnfeile, gelbem und rothem Jodzinn und einem in farblosen Nadeln krystallisirten Körper, der sich in Wasser, besser in Alkohol löst, wodurch er von andern Substanzen getrennt werden kann. Zieht man die feste Masse mit concentrirtem Alkohol aus, filtrirt die Lösung und überlässt sie der freiwilligen Verdampfung, so scheiden sich lange sehr glänzende Nadeln aus von rübenähnlichem Geruch und durch Zersetzung einer geringen Menge der Mischung gelblich gefärbt, besonders dann, wenn das Gefäss mit der Lösung von den Sonnenstrahlen getroffen wurde. Durch Auspressen

zwischen Fliesspapier werden die Krystalle farblos und verlieren ihren Geruch fast vollständig.

So gereinigt schmilzt der Körper bei 38° und erhält dann das Ansehen eines sehr flüssigen Oeles; stärker erhitzt giebt er farblose Dämpfe, die sich an den Wänden des Gefässes in farblosen langen Nadeln absetzen; nur eine sehr geringe Menge des Products zersetzt sich.

Kaltes Wasser löst die Substanz in kleiner Menge; in heissem Wasser schmilzt sie und fällt darin in Form eines farblosen Oeles nieder, welches sich allmählich darin löst. Sie löst sich reichlich in Alkohol, besonders in heissem. Der wasserfreie Aether löst sie noch leichter.

Die Analyse dieses Products gab folgende Resultate:

I. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,086 Wasser, 0,154 Kohlensäure.
II. 0,377 „ „ „ 0,406 Jodsilber.
III. 0,399 „ „ einer zweiten Menge 0,094 Wasser und 0,161 Kohlensäure.
IV. 0,396 „ „ derselben „ 0,087 Wasser und 0,160 Kohlensäure.
V. 0,396 „ „ „ „ 0,428 Jodsilber.
VI. 0,405 „ „ einer dritten „ 0,090 Wasser und 0,166 Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.
Kohlenstoff	10,98	—	11,02	12,09	—	11,17
Wasserstoff	2,52	—	2,57	2,44	—	2,43
Zinn	—	—	—	—	—	—
Jod	—	58,10	—	—	58,34	

und stimmen mit der Formel:

$$C_4H_5SnJ,$$

welche erfordert:

C_4	24	11,21
H_5	5	2,32
Sn	59	27,57
J	126	58,80
	214	100,00

Die Lösung dieses Körpers verhält sich zu Metalllösungen genau wie die löslichen Jodüre; sie giebt in Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen dieselben Niederschläge wie Jodkalium.

Giesst man tropfenweise salpetersaures Silber in eine Lösung dieser Verbindung, so fällt Jodsilber nieder; die filtrirte Lösung lässt bei dem Verdampfen ein weisses krystallisirtes Produkt absetzen, welches zufolge der Analyse die Formel hat:

$$NO_5, C_4H_5SnO.$$

Schwefelsaures Silber giebt auf dieselbe Weise ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirtes Salz, von der Formel

$$SO_3, C_4H_5SnO.$$

Giesst man Ammoniak in die Lösung der genannten Salze, so bildet sich ein weisser, schwerer, amorpher Niederschlag, welcher sich leicht in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure löst, unter Bildung der vorstehenden Salze. In Essigsäure ist er auflöslich und giebt damit eine krystallisirbare Verbindung. Chlorwasserstoffsäure löst ihn gleichfalls und giebt beim Verdampfen ein in weissen Nadeln krystallisirtes Salz von grosser Schönheit.

Der durch Ammoniak entstandene amorphe Niederschlag wird durch die Formel dargestellt:

$$C_4H_5SnO.$$

Die durch Salzsäure erzeugte Verbindung hat daher die Formel

$$C_4H_5SnCl.$$

Eine genauere Betrachtung dieser verschiedenen Verbindungen führt zur Annahme einer ternären Gruppe C_4H_5Sn, welche sich wie ein wahres Radical analog dem Kakodyl und Stibäthyl verhält und dem wir den Namen Stannäthyl geben. Es giebt demnach

C_4H_5Sn Stannäthyl.
C_4H_5SnO Stannäthyloxyd.
C_4H_5SnS Stannäthylsulfür.
C_4H_5SnCl Stannäthylchlorür.
C_4H_5SnJ Stannäthyljodür.
C_4H_5SnO, NO_5, Salpetersaures Stannäthyloxyd.
C_4H_5SnO, SO_3, Schwefelsaures Stannäthyloxyd.

Jodmethyl giebt unter den nämlichen Umständen analoge Resultate, man erhält eine entsprechende Verbindung,

$$C_2H_3SnJ,$$

welche das Radical Stannmethyl enthält, doch gelang der Versuch weniger gut.

Jodamyl zeigt keine bemerkbare Veränderung, selbst nach 10—12 Tagen.

Nimmt man mit Regnault an, dass die einfachen Aether alle aus einem Kohlenwasserstoff C_4H_6 durch Substitution von 1 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Jod, Schwefel für 1 Aeq. Wasserstoff entstehen, indem diese Elemente als integrirendes Molekül in die Verbindung eintreten, welche Ansicht mit dem passiven Verhalten dieser Verbindungen in Gegenwart zur Nachweisung von Chlor, Jod, Schwefel geeigneter Reagentien, vollkommen in Uebereinstimmung steht, und das man sich nicht zu erklären wüsste, wenn sie Verbindungen von Chlor, Jod, Schwefel mit dem Radical Aethyl wären, so muss man die Verbindung C_4H_5Sn als dem Chlorwasserstoffäther entsprechend betrachten, indem Cl ersetzt ist durch Sn. Aber da das Zinn viel ausgeprägtere positive Eigenschaften besitzt, als der Wasserstoff, welchen es in der Verbindung C_4H_6 ersetzt, so begreift man, wie das Stannäthyl $C_4\overset{H_5}{Sn}$ sich wie ein wahres Radical zu verhalten vermag.

XXI.

Ueber die Gutta-Percha.

Von

Payen.

(*Compt. rend. XXXV,* 109.)

Bekanntlich ist das von asiatischen Inseln zu uns kommende Produkt, die Gutta-Percha, in dem absteigenden Safte der *Isonandra Percha (Hooker), Fam. der Sapoteen (Dodecandria Monogynia)* enthalten. Dieser Baum wird sehr gross, bis zu 1 Met. Durchmesser und 20 Met. Höhe. Sein Holz ist weich, fasrig und zu Bauholz unbrauchbar; seine Früchte liefern fettes Oel.

Ein gefällter Baum soll 18 Kilogrm. Gutta Percha oder festes Gummi geben. Der in dünnen, übereinander liegenden Schichten getrocknete Saft, bildet unregelmässige, mehr oder weniger dicke Massen, von rothgelber oder graulicher Farbe, wovon seit 1845 jährlich ziemlich beträchtliche Quantitäten in Europa und Amerika eingeführt werden.

Von den Eingeborenen wurde die Gutta-Percha schon seit Jahrhunderten fast ausschliesslich zu Beilstielen angewendet, die in der Kälte eine gewisse Biegsamkeit und sehr grosse Widerstandsfähigkeit besitzen.

Jetzt reinigt man sie zu vielen und nützlichen Zwecken, indem man sie durch eine Art von Zerreibung in kaltem Wasser vertheilt, das zum grossen Theil die organischen Materien und löslichen Salze aufnimmt und die Trennung von Holzüberresten und erdigen Substanzen erleichtert.

Man vollendet die Reinigung in lauwarmem Wasser, trocknet sie dann und ballt das Produkt in eine teigartige Masse zusammen durch Erhitzen bis zu 110° in einem durch Dampf erhitzten Kessel mit doppeltem Boden.

So präparirt wird sie hinreichend weich und adhäsiv, um knetbar zu werden. In Platten oder in Streifen von jeder Dicke geformt, zu Röhren von verschiedenem Durchmesser ausgezogen, in alle Formen gebracht, besitzt sie, nachdem sie langsam erkaltet ist, sehr grosse Festigkeit und Zähigkeit. Aber eine geringe Menge Wasser genügt, um die Adhärenz zwischen seinen Theilchen zu verhindern und die Haltbarkeit der Verbindungsstellen aufzuheben.

Eigenschaften der käuflichen Gutta-Percha. — Die fabrikmässig gereinigte Gutta-Percha ist von rothbrauner Farbe, sie wird durch Reiben schnell elektrisch und ist ein schlechter Leiter für Elektricität und Wärme.

Bei gewöhnlicher Temperatur, von 0—25°, besitzt sie eine fast eben so grosse Zähigkeit wie dickes Leder, doch eine geringere Biegsamkeit; sie erweicht und wird fast teigartig bei 48°, bleibt aber dabei noch consistent. Ihre Dehnbarkeit ist bei 45—60° der Art, dass man sie bequem in dünne Platten formen, zu Fäden oder Röhren ausziehen kann; ihre Biegsamkeit, eben so ihre Dehnbarkeit vermindern sich in dem Grade, als die Temperatur abnimmt. Sie besitzt bei keiner Temperatur die elastische Dehnbarkeit des Caoutchouk's. In weichem Zustande lässt sie sich in Formen pressen und nimmt die feinsten Züge und den Glanz der Formen an. Eine Stunde lang einer Temperatur von —10° ausgesetzt vermindert sich ihre Biegsamkeit nur wenig. Sie besitzt in ihren verschiedenen Formen eine eigene Porosität; ein Tropfen ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff hinterlässt beim

freiwilligen Verdampfen auf einer Glasplatte eine weissliche Lamelle, die unter dem Mikroskop beobachtet zahlreiche Cavitäten deutlich wahrnehmen lässt, wovon sie ganz siebartig erscheint. Man kann diese Cavitäten durch einen Tropfen Wasser noch sichtbarer machen; die Flüssigkeit dringt allmählich ein, indem sie die Wände ausdehnt und bald erscheint die ganze Masse undurchsichtig; unter dem Mikroskop zeigen sich die Cavitäten vergrössert.

Man erhält ähnliche Resultate, wenn man dünne Lagen, die durch Verdampfen einer Gutta-Perchalösung in der Wärme erhalten werden, lange im Wasser eingetaucht hält.

Die vorstehenden Beobachtungen führen mich zu der Ansicht, dass diese Substanz vermöge ihrer Porosität, da sie in der grossen Menge kleiner Luftbläschen Luft zurück hält, eine scheinbar geringere Dichtigkeit als Wasser besitze, die man zu 0,979 angenommen hat.

Zieht man die getrocknete Gutta-Percha unter einem starken Drucke aus, zerschneidet die so erhaltenen Riemen in sehr kleine Stücke und wirft sie in Wasser, so sieht man die meisten der Fragmente im Gefäss zu Boden sinken, einige sofort, andere erst nachdem sie eine gewisse Menge Wasser eingesogen haben. Das nämliche Resultat erhält man auch, wenn man sehr dünne auf verschiedene Weise dargestellte Blättchen einen Monat lang in luftfreies Wasser taucht; ihre Poren füllen sich nach und nach mit Flüssigkeit, werden dann schwerer als Wasser und sinken zu Boden. Ueberdiess wird sie um so schwerer, je länger sie namentlich in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt war.

Die poröse Structur der Gutta-Percha verändert sich in ein fasriges Gewebe, wenn man sie auf das Doppelte ihrer Länge ausdehnt; nachdem sie dann wenig dehnbar geworden, erträgt sie, bevor sie reisst, mehr als das Doppelte der zu ihrer ersten Ausdehnung angewendeten Kraft*). Die gewöhnliche Gutta-Percha

*) Ein sehr dünnes Blättchen von 20 Centim. Länge, 3,6 C.M. Breite und 0,03 M.M. Dicke einer gradweisen Ausdehnung unterworfen, indem immer 10 Grm. zugesetzt wurden, dehnte sich bis zu 43 C.M. aus bei 1098 Grm.; die Dehnung nahm um die kleinere Hälfte 43+22=65 C.M. bei dem fast doppeltem Gewichte von 2098 Grm. zu. — Zerreissung erfolgte bei 2128 Grm., nachdem noch eine Ausdehnung um 1 C.M. statt-

widersteht dem kalten Wasser, der Feuchtigkeit, so wie den Einflüssen welche Gährung erregen; aber unter dem Einflusse der Sommerwärme erweicht sie und erleidet eine Art oberflächlicher Schmelzung.

Alkalische Lösungen, selbst kaustische und concentrirte, wirken nicht auf sie ein; Ammoniak, die verschiedenen Salzlösungen, Kohlensäure haltiges Wasser, die verschiedenen Pflanzen- und verdünnten Mineralsäuren sind ohne Einwirkung auf dieselbe; von den Getränken von geringem Alkoholgehalt (Bier, Cider, Wein) wird sie nicht angegriffen; Branntwein löst nur Spuren. Olivenöl scheint sie in der Kälte nicht anzugreifen, löst sie aber in geringem Verhältniss in der Wärme und scheidet sie beim Erkalten wieder aus.

Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser färbt sie braun und zersetzt sie unter merkbarer Entwickelung von schwefliger Säure.

Concentrirte Salzsäure greift sie bei 20° langsam an, färbt sie mehr und mehr dunkel braun und macht sie endlich brüchig.

Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf sie ein, unter Aufbrausen und Entwickelung reichlicher Dämpfe von Untersalpetersäure; die Masse zertheilt sich, färbt sich rothbraun orange, wird teigig, allmählich fest und bröcklich.

In der Kälte, selbst in der Wärme, löst sich nur ein Theil (0,15—0,22) in wasserfreiem Aether und Alkohol.

Benzol und Terpenthinöl lösen sie in der Kälte zum Theil, fast vollständig aber in der Wärme.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen sie in der Kälte; die Lösungen können unter einer gut verschlossenen Glocke, welche die Verdampfung verhindert, filtrirt werden; auf dem Filter bleiben die röthlichbraun gefärbten fremden Materien zurück, während die Lösung klar und fast farblos abläuft. —

Die filtrirte Flüssigkeit in einer Schale an der Luft verdampft, hinterlässt weisse Gutta-Percha in einem mehr oder weniger dicken Blättchen, welches sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit verdampft, zusammenzieht.

Die Färbung ausgenommen, welche sie verloren hat, zeigt die Gutta-Percha dann die Eigenschaften der käuflichen Gutta-Percha.

---

gefunden; es hatte sich um 4,5 C.M. zusammengezogen. Dieser Versuch wurde bei 19° Temp. vorgenommen.

Bei allmählich steigender Temperatur erweicht sie, schmilzt und kann ohne sich merklich zu färben zum Kochen gebracht werden; die durchscheinende Flüssigkeit giebt reichliche, zu einer öligen, fast farblosen Flüssigkeit sich verdichtende Dämpfe. Die letzten destillirten Portionen sind orange-braun gefärbt; zurück bleibt ein kohliger, in dünner Lage an den Gefässwänden haftender Absatz.

Analyse. — Wie angeführt lösen Alkohol und Aether nur einen Theil der Gutta-Percha auf, indem diese Substanz, wie schon in einer frühern Abhandlung angegeben wurde, aus 3 verschiedenen Substanzen besteht, deren Trennung ziemlich schwierig war, obwohl sie sich durch mehrere Eigenschaften sehr bestimmt von einander unterscheiden.

Wenn man die Gutta-Percha in dünnen Blättchen mit der 15—20fachen Menge wasserfreiem Alkohol in der Kälte zusammenbringt und die Temperatur in einem Wasserbade langsam bis zum Siedepunkte (78°) erhöht, die Flüssigkeit nach mehrstündiger Digestion in einem verschlossenen Gefässe kochend heiss in eine verschliessbare Flasche filtrirt, so setzen sich nach 24—36 Stunden an den Wänden des Gefässes und auf dem Niveau der Lösung weisse opalisirende Körner, getrennt oder in Gruppen, ab; ihre Menge nimmt nach etlichen Tagen allmählich zu.

Diese Körner zeigen unter dem Mikroskop die Formen von durch die Wände des Gefässes abgeschnittenen Kügelchen. Ihre Oberfläche ist glatt oder rauh von sehr kleinen durchsichtigen, blättrigen länglichen Krystallen. Einige oberflächliche Risse scheinen anzudeuten, dass diese Kügelchen von einer Art gelblich durchscheinendem, mit einer weissen Hülle bedeckten Kerne gebildet werden.

Ihre krystallinische Structur ist sehr eigenthümlich. Wasserfreier Alkohol löst in der Kälte die gelbe innere Substanz der Kügelchen auf, während die Hüllen, in deren Innern die feste Kugel durch Alkohol ersetzt ist, weisser und weniger durchsichtig werden.

Nachdem die alkoholische Lösung während mehrerer Tage diese Krystalle abgesetzt hat, kann man durch wiederholtes Erhitzen und Erkalten neue Quantitäten derselben erhalten. Man vollendet die Extraction, indem man so lange kochenden Alkohol auf die Gutta-Percha giesst, bis sich nichts mehr löst. —

Die feste Substanz, welche der Einwirkung des Lösungsmittels widerstand, besitzt, einige Abweichungen abgerechnet, die Haupteigenschaften der rohen Gutta-Percha, ich habe sie daher *reine Gutta* oder *Gutta* genannt. Die andern zwei organischen Stoffe sind ein *gelbes Harz* und ein *weisses krystallinisches Harz*, wovon das erstere in kaltem Alkohol viel mehr löslich ist als das andere.

Diese verschiedene Löslichkeit erlaubt die drei Grundstoffe in vollständiger Reinheit darzustellen. Auch kann man die Trennung durch Einwirkung von Aether auf sehr fein zertheilte Gutta-Percha bewirken; dieser löst eine grössere Menge dieser zwei Harze als Alkohol, die man dann weiter mit Alkohol behandelt*).

Die Neigung des weissen Harzes, strahlige Gruppen von Lamellen zu bilden, zeigt sich in einem ziemlich merkwürdigen, leicht zu erzeugenden Umstande: man bringt in eine Röhre dünne aus einem dünnen Blatte brauner gewöhnlicher Gutta-Percha geschnittene Streifen, taucht sie in absoluten Alkohol und überlässt dann die verschlossene Röhre sich selbst.

Nach 20—30 Tagen erscheinen einige weissliche Punkte an verschiedenen Stellen der Streifen, nachher auch an den Wänden der Röhre. Diese allmählich sich vergrössernden Punkte werden von krystallinischen Strahlenbüscheln des weissen Harzes gebildet.

So wird dieser Stoff unmittelbar in der Kälte getrennt, selbst wenn die Lufttemperatur sich allmählich erhöht, wenn man z. B. im Frühjahr oder in den ersten Tagen des Sommers arbeitet.

Das weisse krystallinische Harz, durch Auswaschen mit Alkohol vollständig gereinigt und dann in wasserfreiem Alkohol gelöst, setzt sich beim freiwilligen langsamen Verdampfen an der Luft in strahligen blättrigen Krystallen ab, die bisweilen symmetrisch zu Sternen geordnete Büschel bilden.

Die *reine Gutta* bildet mindestens 75—82 p. C. der im Handel vorkommenden Masse; sie ist weiss, durchscheinend bei 100°, bei welcher Temperatur alle ihre Theile an einander haften, in der Kälte undurchsichtig oder halbdurchsichtig, indem sie dann die Structur annimmt, welche eine Zwischenlagerung von Luft oder eine mit einem von dem ihrigen verschiedenen Brechungs-

*) Durch Einwirkung von Aether auf sehr dünne Blättchen von Gutta-Percha wird mit den zwei Harzen etwas reine Gutta aufgelöst.

vermögen begabte Flüssigkeit bedingt. Diese Structur scheint hier noch deutlicher zu sein, als bei der natürlichen, alle drei Substanzen enthaltenden Masse.

In dünnen Blättern und bei der Temperatur von 10—30° ist sie weich, zäh, dehnbar, wenig elastisch. Bei 50° wird sie weich, zieht sich zusammen und wird mehr und mehr adhäsiv und durchscheinend, je nachdem die Temperatur zunimmt, indem sie eine Art teigiger Schmelzung erleidet, welche noch deutlicher bei 100—110° eintritt. Weiter erhitzt, schmilzt sie, kommt zum Sieden und destillirt unter Bildung eines brenzlichen Oels und Kohlenwasserstoffgases.

Die reine Gutta, so wie die zwei andern Körper, wird durch Reiben schnell elektrisch und ist ein schlechter Wärmeleiter; gewöhnlich schwimmt sie auf dem Wasser, sinkt aber unter, sobald sich ihre Poren mit Flüssigkeit gefüllt haben.

In Alkohol und Aether ist sie unlöslich, fast ganz unlöslich in Benzol von 0 Grad, löslich bei 25° und je nachdem sich die Temperatur steigert, mehr und mehr löslich. Die bei 30° gesättigte Lösung verwandelt sich in eine halbdurchscheinende Masse, wenn man sie unter 0 Grad erkaltet; Alkohol fällt sie aus ihrer Lösung in Benzol.

In Terpenthinöl löst sich bei 0 Grad nur wenig Gutta, während sie sich in der Wärme zertheilt und leicht löst.

Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen sie in der Kälte.

Nachdem die in den dünnen Blättchen der weissen Gutta-Percha eingelagerten zwei Harze mit Aether ausgezogen, und die letzten Spuren des Aethers an der Luft verdampft worden waren, hatten die in einem Gefässe verschlossenen Blättchen nach zwei Monaten bei einer Temp. von 20—28° eine Veränderung erlitten, welche von ihrer Porosität, der Einwirkung der Luft und von dem in ihren Poren zurückgehaltenen Aether abzuhängen schien.

Wie dem auch sei, diese Blättchen hatten neue Eigenschaften angenommen; sie waren spröde, entwickelten einen pikanten sehr deutlichen Geruch; durch überschüssigen wasserfreien Aether wurden sie zum Theil gelöst; der lösliche Theil, durch Verdampfen des Aethers und Trocknen bei 90° erhalten, war leimartig und durchscheinend und wurde beim Erkalten bis auf —10° undurchsichtig und hart.

Der in Aether unlösliche Theil mit Schwefelkohlenstoff zu-

sammengebracht, wurde schnell davon durchdrungen, blähte sich sehr auf, wurde biegsam, durchscheinend, löste sich nur zum Theil und behielt sein vierfach vergrössertes Volumen bei.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher in 6 Tagen dreimal erneuert und nach zweitägiger Berührung mit der Substanz verdampft worden war, hinterliess ein weisses und weiches Blättchen.

Der nicht gelöste, aufgeblähte, durchsichtige Theil schien sich selbst nach einer zehntägigen Berührung mit Schwefelkohlenstoff nicht geändert zu haben.

Diese Art von freiwilliger Umwandlung würde vielleicht vollständig werden, wenn man ihr die nöthige Zeit dazu lässt; ein gründliches Studium derselben wird viel Zeit erfordern, sie wird aber zur Auffindung gewisser, bei einigen aus Gutta-Percha gefertigten Artikeln beobachteter Veränderungen führen. Ich habe bereits gefunden, dass dünne in feuchter Luft dem Sonnenlichte ausgesetzte Blättchen nach acht Tagen sich entfärbten, wobei ein grosser Theil ihrer Substanz in Aether löslich wurde.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die reine Gutta braun, und zersetzt sie langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure; nach achttägiger Einwirkung wird die Flüssigkeit tief dunkelbraun, trübt sich mit Wasser verdünnt, und lässt Flocken einer braunen Materie fallen.

Höchst concentrirte Salpetersäure greift die reine Gutta unter heftigem Aufbrausen und Entwicklung orangerother Dämpfe von Untersalpetersäure an.

Concentrirte *Chlorwasserstoffsäure* greift die zu dünnen Blättchen geformte Gutta allmählich an und färbt sie dunkelbraun; nach acht Tagen wird sie bröcklich. Die Reaction der Salzsäure ist ein unterscheidendes Kennzeichen mehr für diese Substanz.

Weisses krystallinisches Harz. Auf die eben beschriebene Weise dargestellt, erscheint es als eine pulverige undurchsichtige Masse, welche unter dem Mikroskop eben die durchscheinenden blättrigen Krystalle erkennen lässt.

Von 0—100 Grad zeigt es keine merkbare Veränderung; bei 160° beginnt die Schmelzung, bei 175—180° bildet es eine ölartige und vollkommen durchsichtige Flüssigkeit, von keiner beträchtlichen Färbung; beim Erkalten wird es fest, zieht sich

zusammen und zerreisst, bleibt aber durchsichtig und etwas dichter als Wasser.

In Terpenthinöl ist es sehr löslich, ebenso in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform; bei der freiwilligen Verdampfung der zwei letzten Lösungsmittel krystallisirt es in langen, schmalen und dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, die, strahlenförmig um gemeinschaftliche Mittelpunkte vereinigt, getrennte Gruppen bilden.

In absolutem Alkohol löst es sich ziemlich reichlich bei 75°, so dass beim Erkalten zu Gruppen vereinigte Blätter herauskrystallisiren, die nach einigen Tagen sich vergrössern; überlässt man die von der ersten Krystallisation abgegossene Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt der Körper in grössern Blättchen.

Diese Krystalle werden von kaltem oder kochendem Wasser, so wie von den Lösungen kaustischer Alkalien, von Ammoniak und von verschiedenen verdünnten Säuren nicht angegriffen nnd nur schwer davon benetzt.

Die ersten Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure wirken kräftig ein unter Erzeugung von Phänomenen, die denen ähnlich sind, welche bei ihrer Einwirkung auf reine Gutta entstehen.

Chlorwasserstoffsäure dagegen greift es nicht an. Mehrere seiner Eigenschaften nähern es dem von Scribe aus dem Icica-Harze dargestellten Brean; es dürfte wohl angemessen sein, diese zwei Produkte einem vergleichenden Studium zu unterwerfen.

Gelbes Harz. Dieses amorphe, citronengelbe, durchscheinende oder leicht orangegelbe Harz ist in Folge seiner Dichte etwas schwerer als Wasser; bei 0 Grad fest, hart und spröde, wird es allmählich biegsam, je nachdem sich die Temperatur erhöht; bei 50° erleidet es eine teigartige Schmelzung, nur bei 100—110° ist es vollkommen flüssig. Weiter erhitzt kann es zum Sieden kommen, erleidet dann aber eine durchgreifende Veränderung, bräunt sich, entwickelt saure Dämpfe und Kohlenwasserstoffe.

Dieses Harz hält etwas Alkohol hartnäckig zurück; man kann es davon trennen durch Erhitzen auf 100° in der Leere bis zum gänzlichen Verschwinden der Blasen.

Es ist in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich; alle diese Flüssigkeiten lassen nach dem Verdampfen amorphes Harz zurück.

Verdünnte Säuren, concentrirte Alkalien und Ammoniak sind ohne Einwirkung.

Die ersten Hydrate der Schwefelsäure und Salpetersäure greifen es lebhaft an, wobei sich ähnliche Phänomene erzeugen, wie sie bei den zwei übrigen Substanzen beobachtet worden sind*).

Concentrirte Salzsäure wirkt selbst bei 20° nicht ein.

Die wichtigste Eigenschaft dieses Harzes ist sein Vermögen, unter den angegebenen Umständen diese kugligen, von einem andern Harze mit einer Hülle bedeckten Krystalle zu bilden.

Schlüsse.

Man sieht, dass die Gutta-Percha, abgerechnet einige in geringer Menge vorkommende Stoffe**), aus drei deutlich charakterisirten Substanzen besteht. Die in der grössten Menge darin enthaltene mit den Haupteigenschaften der ursprünglichen Masse ausgezeichnete Substanz nenne ich *reine Gutta* oder *Gutta*, die zwei andern sind indifferente Harze.

Die zweite in weissen Krystallen erhaltene Substanz nenne ich *Kristalban* oder *Alban;* die dritte gelbe Substanz, welche bei niedriger Temperatur schmilzt und flüssig wird — *Fluavil.*

Die im Handel vorkommenden Varietäten, welche von mir untersucht wurden, gaben folgende Verhältnisse.

Gutta . . .	75—82.
Alban . . .	16—14.
Fluavil . .	6— 4.

*) Die Reaction der Salpetersäure, welche dem Anschein nach bei allen drei Substanzen ähnlich ist, scheint bei einer jeden verschieden zu sein. Wenn man die behandelte Substanz auswäscht und nachher mit überschüssigem verdünnten Ammoniak übergiesst, so erhält man mit reiner Gutta eine citronengelbe Lösung; mit weissem krystallisirten Harz eine gelbe Lösung, in welcher sich die nicht gelöste Substanz roth-orangefarbig absetzt; mit dem gelben Harze eine Lösung von dunkel-orangerother Farbe.

**) Lösliche und unlösliche Salze, stickstoffhaltige organische Materien, eine Fettsubstanz, ein flüchtiges Oel, ein Farbstoff und Eisenoxyd

In dem zweiten Theile dieser Abhandlung werde ich die Elementar-Zusammensetzung dieser Stoffe anführen und die Hauptanwendungen der Normal-Substanz.

XXII.

Beiträge zur Kenntniss der Hefe.

Von

Dr. ***Alexander Müller*** in Chemnitz.

I. Hefeconservation.

In den Ländern, welche eine bei Weitem grössere Menge Lagerbier als obergähriges Bier liefern und vorzüglich ungesäuertes Backwerk verbrauchen, hat sich nach den billigen Hefenpreisen des Winters der Mangel an Fermeut während der Sommermonate und mehr noch beim Wiederbeginn der Lagerbierbrauerei recht fühlbar gemacht.

Dieser Umstand veranlasste mich zu einigen Versuchen der Conservation, und wenn sie auch nicht den gewünschten Erfolg hatten, so glaube ich dieselbe doch mittheilen zu dürfen, um Andern Versuche in dieser Richtung zu ersparen.

Die leitenden Grundsätze waren folgende;

Die conservirte Hefe sollte sich kaum von der frischen Winterhefe unterscheiden, sie sollte gleich stark gährungserregend wirken und den Producten, zu welchen man sie verwendet, sei es dem Bier oder Backwerk, keinen unangenehmen Geschmack verleihen, noch viel weniger ihren Genuss nachtheilig machen; die Aufbewahrung sollte eine möglichst einfache und billige sein.

Zur Erreichung dieses Zweckes wurden die gewöhniichen Mittel der Conservation versucht, welche theils Luftabschluss, theils Wasserentziehung bewirken; ferner wurden Stoffe angewendet, welche direct die Gährung verhindern, ohne doch die Hefe zu tödten, und welche nach Erreichung des Zweckes leicht entfernt werden können, wenn sie den Genuss unangenehm oder schädlich machen.

Die Versuchshefe war Unterhefe aus einer berühmten Brauerei entnommen, auf's Beste gewaschen; durch starkes Pressen mög-

lichst entwässert; als Gefässe dienten Blechbüchsen von circa $1^1/_2$ Centner Inhalt, welche durch aufgelötheten Deckel verschlossen wurden.

No. 1. enthielt reine Hefe, fest eingestampft; wurde nach dem Verlöthen 3—4 Minuten der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt.

No. 2. enthielt Hefe wie oben, nur dass auf den Boden des Gefässes einige Tropfen Aether gegossen, auf die Hefe süsses Dextrin in circa 10 Mm. Höhe gedrückt und darauf wieder Aether geträufelt wurde; eine Erhitzung fand nicht statt.

No. 3. enthielt Hefe, welche mit Amylon gepresst war; nach dem Zusammenreiben mit trocknem Amylon wurde sie ganz mehlig, fühlte sich kaum feucht an; beim Einsetzen erfuhr sie gleiche Behandlung wie No. 2. nur mit Vertauschung des Dextrins gegen Amylon.

No. 4. enthielt reine Hefe, welche mit getrocknetem Dextrin gemischt, sonst wie No. 3. behandelt wurde; beim Dextrinzusatz gewann sie eine teigige Beschaffenheit und zeigte die Anfänge der Gährung.

No. 5. enthielt Hefe, welche mit 2 Loth trocknem Seifenpulver gemengt, eingeschlossen und dann wie No. 1. erhitzt wurde. Durch den Seifenzusatz nahm sie eine teigige Consistenz an.

No. 6. enthielt Hefe, welche sich von No. 5. durch einen Zusatz von 1 Loth Kalkhydrat statt des Seifenpulvers unterschied, sonst gleiche Behandlung und Erweichung erfuhr.

Nachdem die Gefässe 7 Wochen in einem Kellerraum von 5—6° Temperatur gestanden und dabei den Schlussdeckel mehr oder weniger nach aussen aufgebaucht hatten, zeigte sich der Inhalt bei der Eröffnung, nach Geruch und Geschmack zu urtheilen, in angehender Zersetzung; die Gährung erregende Fähigkeit war um ein Bedeutendes verringert.

Es wurden darauf neue Versuche gemacht:

No. 7. enthielt Hefe, welche gut gepresst und mit 0,1 p.C. Terpenthinöl innig gemengt fest eingedrückt wurde.

No. 8. enthielt Hefe, welcher beim Eindrücken gegen 0,5 p.C. Aether zugesetzt wurde.

No. 9. enthielt Hefe, bei welcher Chloroform die Stelle des Aethers vertrat.

No. 10. enthielt Hefe, welche durch Weingeist stark angefeuchtet war.

Auch bei diesen Proben zeigte sich nach wenigen Tagen durch Ausbauchung der Schlussplatte eine Gasentwicklung; bei bei einigen Büchsen löste sich sogar der Deckel stellenweise und liess Bläschen von unangenehmem Geruche hervortreten, und als nach Verlauf von 2 Monaten die Gefässe geöffnet wurden, zeigte sich der Inhalt sämmtlicher in Fäulniss übergegangen. An Stelle der eingesetzten stärkmehlartigen Hefe war eine hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, theils nach menschlichen Fäces, theils nach faulem Käse riechende Flüssigkeit entstanden, in welcher sich kleine Körner und Krystallfragmente abgesetzt hatten. — Ueber die Natur derselben alsbald ein Näheres.

Von dem Versuch, Hefe mit Zucker einzusetzen, hielt mich, ausser den ungünstigen, in Frankreich gewonnenen Resultaten, besonders die Kostbarkeit des Mittels ab, welches in grosser Menge verbraucht wurde; ich bemühte mich nun, die Hefe durch Austrocknen vor Verderbniss zu schützen.

No. 11. Es wurde Hefe bei 90° im luftleeren Raum getrocknet; obwohl sie durch Pressen möglichst vom Wasser befreit war, wurde sie doch dünnflüssig und hinterblieb endlich als braune durchscheinende hornartige Masse von angenehmem Brodgeruch und schwachem Hefegeschmack, aber ohne Gährung erregende Kraft.

No. 12. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelte sich die Hefe, während 24 Stunden im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestellt, in eine harte bräunliche bröckliche Masse, welche der frischen Hefe etwas mehr ähnelte, aber doch bedeutend an Wirksamkeit verloren hatte. Mit Wasser befeuchtet nehmen die Hefekügelchen wohl die frischere Gestalt wieder an, allein sie sind todt; das Absterben scheint einzutreten, wenn die fast trockne Hefe plötzlich wieder erweicht und sich bräunt*).

*) Seit einigen Jahren wird das Geheimniss der Hefenconservation zum Verkauf in den Zeitungen ausgeboten — wie viel davon zu halten ist, geht aus einer Untersuchung verkäuflichen Hefepulvers hervor.

Es war ein hellgraulich braunes Pulver, nach angegangener Hefe riechend und schmeckend, gab an Weingeist etwas Stärkezucker ab, ward durch Jodlösung tiefblau gefärbt (Amylum); lieferte ein saures gelbes Destillat, enthielt nach zwei Analysen mit Natronkalk 1,5 p. C. Stickstoff. Gährung erregende Kraft war kaum zu bemerken.

Für die einzige Möglichkeit, Hefe zu conserviren, halte ich die Aufbewahrung der gut gereinigten und trocknen Hefe bei 0°; bei der allgemeineren Verbreitung überirdischer Eisbehälter würde dieses Mittel ein leicht anwendbares sein. Bis jetzt habe ich hierüber nur unzureichende Erfahrung, indem ich in Ermangelung eines Eiskellers die Versuche nur während kurzer Zeiträume anstellen konnte, und wie befriedigend sie auch waren, so glaube ich doch daraus noch nicht für längere Zeiten ein unfehlbar günstiges Resultat folgern zu dürfen. Der nächste Winter soll mir darüber Aufschluss geben.

II. Hefenconcretionen.

Die oben erwähnten Concretionen, welche sich in der fauligen Hefenflüssigkeit abgesetzt hatten, zeigten, nachdem sie durch Abspülen und Aufschlämmen mit Wasser von Hefetheilchen, Pechstückchen und zufälligen Pflanzenresten befreit waren, verschiedene Gestalten und verschiedenes Ansehen. In überwiegender Menge fanden sich kreideweisse Kügelchen; sie waren untermischt mit milchweiss durchscheinenden Kügelchen, ungefähr zum vierten Theil; endlich waren, jedoch in sehr geringer Menge, perlmutterartige Splitter zu erkennen.

1) Perlmutterartige Splitter. Auf dem Platinblech nahmen sie erhitzt vorübergehend eine schwarze Farbe an und hinterliessen eine reichliche Menge zusammengesinterter Asche von graulicher Farbe, welche Phosphorsäure und Magnesia enthielt. In Wasser lösten sich die Splitter nicht, ebenso wenig in Aether und Weingeist; mit Kali gekocht entwickelten sie Ammoniak, lösten sich leicht in Salzsäure. Unzureichend für eine quantitative Untersuchung, und nicht vollkommen genug für eine krystallographische Beurtheilung, sind sie dennoch wohl hinlänglich als krystallisirte phosphorsaure Ammoniak - Talkerde charakterisirt.

2) Milchweiss durchscheinende Kügelchen. Auf trocknem und nassem Wege verhielten sie sich ganz wie No. 1; die beim Zerdrücken erhaltenen Splitter hatten, unter dem Mikroskop betrachtet, grosse Aehnlichkeit mit den eben erwähnten Concretionen:

0,3050 Grm. dieser Kügelchen, welche längere Zeit an einem trocknen Ort gestanden hatten, gaben

0,1405 „ Glührückstand — 45,73 p. C.

Die wasserhaltige phosphorsaure Ammoniak-Talkerde $2MgO + NH_4O + PO_5 + 12$ aq. giebt 45,50 p. C.

Nach längerer Digestion mit Schwefelsäure gab die Lösung des Glührückstandes keinen Niederschlag mit essigsaurem Ammoniak, ebenso wenig mit Oxalsäure, dagegen wurde sie vollständig ausgefällt durch Uebersättigen mit Aetzammoniak. Der pulvrig krystallinische Niederschlag, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen ergab ein Gewicht von 0,138 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde.

3) Kreideartige Kügelchen. Auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigten sie sich unter Ausstossung dichter, nach verbranntem Horn riechender Dämpfe; zurückblieb wenig Kohle und nach deren Verbrennung eine Spur weisser Asche.

Im Glasrohr erhitzt gaben sie eine brenzliche Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten schön krystallinisch erstarrte; nebenbei entwichen stark ammoniakalische Gase, welche einen intensiven Geruch nach menschlichen Fäces verbreiteten.

In Wasser lösten sich selbst beim Kochen nur Spuren; fast weniger noch in Aether und Weingeist.

In Salzsäure lösen sie sich mit blass violetter Farbe wie Proteinsubstanzen; die abgedampfte Lösung überzieht das Uhrglas mit einer reichen Krystallisation, ähnlich gefrorenen Fenstern.

In Natronlauge lösen sie sich fast vollständig unter kaum merklicher Ammoniakentwicklung; durch Essigsäure entsteht eine starke Fällung von mikroskopischen sternförmig gruppirten Nadeln, welche aus heisser Salzsäure in linienlangen plattgedrückten Prismen, vollkommen durchsichtig und farblos, krystallisiren.

In Salpetersäure backt das Pulver anfänglich harzartig zusammen und giebt sodann unter schwacher Entwicklung von Stickoxyd eine orangene, später grüne, endlich bräunliche Lösung, welche abgedampft kleine Nädelchen ausscheidet. Die mit chlorsaurem Kali vollständig oxydirte Flüssigkeit enthält eine Spur Phosphorsäure, keine Schwefelsäure.

Mit Millon's Reagens gaben die Kügelchen eine intensiv rothe Lösung, die allmählich gelb wird.

Quantitative Bestimmungen. Wassergehalt. Im Luftbad bei 100° erhitzt gaben die Kügelchen keinen constanten Gewichtsverlust; je nachdem sie vorher längere oder kürzere Zeit in einem trocknen Raum gestanden hatten, verloren sie 2,17 p. C.

—3,18 p. C. Wasser — Erhitzung auf 120° war ohne weiteren Einfluss. Sehr hygroskopisch erwies sich das Pulver, indem es nach kurzem Verweilen an der Luft 7,05 p. C. Wasser anzog.

Fettbestimmung.

1,4625 Grm. des getrockneten Pulvers wurde mit Aether und Weingeist gekocht, auf einem gewogenen Filtrum entsprechend ausgewaschen und bei 100° wieder getrocknet; sie wogen
1,4300 Grm. und hatten somit verloren
0,0325 „ — 2,22 . . . p. C.

Die abgedampfte Lösung gab Fettaugen, welche beim Erkalten farblos erstarrten, aromatisch rochen, mit Natronlauge sich leicht verseiften und aus der Lösung durch Säuren leicht wieder schmelzartig konnten ausgeschieden werden.

Aschenbestimmung.

0,513 Grm. der getrockneten Kügelchen gaben
0,010 „ reinweisse Asche = 1,949 p. C.

Da 0,513 Grm. gleich 0,501699 . . . Grm. entfetteter Substanz sind, so enthält diese 1,993 p. C. Asche.

Der Glührückstand löst sich leicht in Salzsäure, enthält eine Spur Eisen, keinen Kalk, keine Schwefelsäure, sondern ist pyrophosphorsaure Talkerde, entstanden aus eingemengter phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

Stickstoffbestimmung.

a) 0,287 Grm. der getrockneten Kügelchen gaben
0,3510 „ Chlorplatin-Chlorammonium = 7,671 p. C. Stickstoff.

b) 0,2165 Grm. der mit Aether und Weingeist behandelten Substanz
0,2690 „ Chlorplatin-Chlorammonium = 7,7935 p. C. Stickstoff.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

a) 0,2317 Grm. ursprünglicher Substanz gaben
0,1371 „ Wasser = 0,01523 Grm. Wasserstoff = 6,57 p. C.
0,4981 „ Kohlensäure = 0,135845 Grm. Kohlenstoff = 58,61 p. C.

b) 0,2791 Grm. der entfetteten Substanz gaben
0,1620 „ Wasser = 0,018 Grm. Wasserstoff = 6,449 p. C.
0,5973 „ Kohlensäure = 0,1628999 Grm. Kohlenstoff = 58,36 p. C.

Wenn es erlaubt ist. dem hier beobachteten Fett die Formel des Margarin's unterzulegen (der Fehler wird sehr unbedeutend sein), und die daraus folgenden Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff von den Resultaten a abzuziehen, so giebt die *aschenfreie* und *fettfreie* Concretion

nach a) 59,38 p. C. Kohlenstoff; nach b) 59,54 p. C. Kohlenstoff
6,57 „ Wasserstoff 6,58 „ Wasserstoff
8,00 „ Stickstoff 7,95 „ Stickstoff

im Mittel:

59,46	p. C. Kohlenstoff
6,575	„ Wasserstoff
7,975	„ Stickstoff
25,99	„ Sauerstoff
100,000	p. C.

Nach alle diesem, Zahlen und Verhalten, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die fraglichen Concretionen fast reines Tyrosin sind. Zwar stimmen die Procente nicht genau mit denen nach der Formel $C_{18}H_{11}NO_6$ berechneten überein, doch spricht eben diess für die Richtigkeit der Behauptung; der Ueberschuss des Stickstoffs rührt von der beigemengten phosphorsauren Ammoniak-Talkerde her, welche sich hier wie bei dem Grahamschen Versuch dürfte verhalten haben (Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. II., pg. 241); aus gleicher Quelle stammt das Mehr im Wasserstoffgehalt, wie auch aus dem Umstand, dass in einem feuchten Laboratorium die Schwierigkeiten, das Kupferoxyd vor Wassergasabsorption zu schützen, fast unüberwindlich sind.

Die Frage, ob die abgehandelten Concretionen nur ein zufälliges Produkt jener Conservationsversuche, vielleicht bedingt durch die Beimischungen, gewesen sind, oder ob sie ein constantes Fäulnissprodukt der Hefe bilden, glaube ich durch zwei im Verlauf des Sommers angestellte Versuche auf das Befriedigendste beantwortet.

1) Oberhefe, gut gewaschen und möglichst trocken (durch Abtropfenlassen), wurde in einer geräumigen Flasche gut verschlossen und kühl gestellt; sie zerfloss allmählich unter Gas-

entwicklung und nach Verlauf von 3 Monaten hatten sich eine Menge der Tyrosinkügelchen in der sauren Flüssigkeit abgesetzt — von den Concretionen der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde war keine Spur vorhanden.

2) Unterhefe, gut gewaschen und abtropfen gelassen, ging, im offnen Gefäss der Sommerwärme ausgesetzt, alsbald in stinkende Fäulniss über; als sie nach 8 Tagen gleichfalls auf Flaschen gefüllt wurde, blieb sie eine braune, dicke, flüssige, höchst übelriechende Masse, welche nach drei Monaten mit Wasser verdünnt nur äusserst wenig eines kreideartigen Pulvers von Tyrosin absetzte; die filtrirte alkalische Flüssigkeit dagegen gab eine reichliche Krystallisation von Tyrosin. — Leucin konnte ich noch nicht bemerken.

Ich behalte mir vor, die bis jezt jedenfalls einfachste Methode der Tyrosingewinnung aus Hefe in Bälde ausführlicher zu besprechen und einige Versuche über die Constitution des durch Liebig, Warren de la Rue, Bopp, Hinterberger, Strecker, Piria so interessant gewordenen Körpers anzureihen.

XXIII.

Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide.

Von

Aug. Laurent.

(*Compt. rend. XXXV*, 161.)

Es giebt in der ganzen Chemie keine weniger genau gekannten, mehr verwickelte Verbindungen, als die, welche man mit dem Namen der Gerbsäuren bezeichnet, so wie die meisten derer, welche sich in Zucker und in andere zusammengesetzte Körper umwandeln.

Bekanntlich haben die Arbeiten von Liebig und Wöhler über das Amygdalin und von Piria über das Salicin, Populin, Helicin etc. die Umwandlung dieser verschiedenen Substanzen in Zucker und in Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure, in Saligenin, Salicylwasserstoff etc. vollkommen erklärt. Ebenso hat

Strecker gefunden, dass sich die Eichengerbsäure in Zucker und Gallussäure zerlegt.

Es bleibt nur noch übrig, die Reactionen kennen zu lernen, welche eintreten, wenn sich Rhodeoretin, Rubian, Ruberythrinsäure und die Gerbsäure der China nova in Zucker umwandeln, und welche Beziehungen die verschiedenen Gerbsäuren unter einander und mit den vorstehenden Substanzen haben.

Nimmt man die für diese verschiedenen Körper aufgestellten Formeln an, so lassen sich die Reactionen nicht erklären, und die Gleichungen, welche man in etlichen Fällen gegeben hat, sind von der Art, dass es mir unmöglich ist, sie mit dem Versuche für übereinstimmend zu halten.

Die Umwandlung des Rubians in Zucker, Alizarin und Rubiretin hat man durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Alizarin}}{C_{56}H_{68}O_{30}} = 4C_{14}H_{10}O_4 + 14H_2O,$$

$$\text{id.} + 9H_2O = \underset{\text{Zucker}}{2C_{12}H_{24}O_{12}} + \underset{\text{Rubiretin.}}{C_{36}H_{38}O_{15}}.$$

Ich muss alle diese Formeln verwerfen, weil sie nicht mit dem Gesetz der paaren Zahlen übereinstimmen.

Um die Zusammensetzung der Gerbsäuren und deren Zersetzungsproducte aufzuklären, gehe ich von der Hypothese aus, dass alle Gerbsäuren eine analoge Zusammensetzung haben, ihre Zersetzungsproducte der Gallussäure ähnlich sind und dass die Gleichungen, welche ihre Reactionen ausdrücken, einem und demselben Typus angehören $A + 4B - 6$ aq.

Da die Gallussäure 5 At. Sauerstoff enthält, so nehme ich an, dass die ähnlichen Säuren ebensoviel und folglich alle Gerbsäuren 26 At. Sauerstoff enthalten.

Von dieser Hypothese ausgehend, schlage ich folgende Formeln vor:

	Angenommen:	Ich setze dafür:
Aspertannsäure	$C_{42}H_{54}O_{37}$	$C_{49}H_{52}O_{26}$
Rubichlorsäure	$C_{14}H_{18}O_9$	$C_7H_{10}O_5$
Gewöhnliche Gerbsäure	$C_{18}H_{16}O_{12}$	$C_{40}H_{36}O_{26}$*)
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	$C_7H_6O_5$

*) Von Strecker aufgestellte Formel.

Katechugerbsäure, geschmolzen	$C_{14}H_{14}O_7$	$C_{48}H_{52}O_{26}$
„ krystallisirt	$C_{14}H_{18}O_9$	$C_{48}H_{52}O_{26}+4Aq.$
Katechusäure	$C_7\ H_8\ O_4$	$C_9H_{10}O_5$
Gerbstoff der china nova	$\left\{\begin{matrix}C_{14}H_{16}O_7\\C_{16}H_{18}O_5\end{matrix}\right\}$	$C_{52}H_{60}O_{26}$
Kaffeegerbsäure	$C_{14}H_{16}O_7$	$C_{10}H_{12}O_5$
Chinaroth	$C_{12}H_{12}O_5$	$C_{10}H_{10}O_4$
Moringerbsäure	$C_{18}H_{16}O_{10}$	$C_{44}H_{44}O_{26}$
Unbekannte Säure	„	$C_8\ H_8\ O_5$
Pararhodeoretin	$C_{42}H_{68}O_{18}$	$C_{34}H_{52}O_{14}$
Rhodeoretinol	$C_{30}H_{46}O_8$	$C_{11}H_{16}O_2+aq.$
Ruberythrinsäure	$\left\{\begin{matrix}C_{72}H_{80}O_{40}\\C_{56}H_{62}O_{31}\end{matrix}\right\}$	$C_{22}H_{24}O_{12}$
Alizarin	$\left\{\begin{matrix}C_{60}H_{36}O_{19}\\C_{14}H_{10}O_4\\C_{30}H_{20}O_9\end{matrix}\right\}$	$C_{10}H_6\ O_3$ *)
Rubian	$C_{56}H_{58}O_{30}$	$C_{32}H_{38}O_{18}$
Rubiretin	$C_{14}H_{12}O_4$	$C_{10}H_8\ O_3$
Phlorizin	$C_{42}H_{50}O_{20}$	$C_{42}H_{48}O_{20}$**)
Phloretin	$C_{30}H_{30}O_{10}$	$C_{30}H_{28}O_{10}$

Mit Ausnahme einer einzigen Formel (geschmolz. Katechugerbsäure) stimmen alle von mir aufgestellten Formeln eben so gut und sogar besser mit der Erfahrung, als die bisher angenommenen.

Die folgende Tabelle enthält alle Glucosamide und lässt die Beziehungen, welche unter ihnen stattfinden, erkennen.

Saligenin.

$C_{12}H_{24}O_{12} + 2C_7H_8O_2 - 2\ aq. =$ Salicin***).

Glucose. Salicylwasserstoff.

„ $+ 2C_7H_6O_2 - 2\ aq. =$ Helicin.

„ $+ \left\{\begin{matrix}C_7H_8O_2\\C_7H_6O_2\end{matrix}\right\} - 2\ aq. =$ Helicoidin.

*) Gerhardt und ich haben alle Formeln, welche man für Alizarinsäure, Alizarin aufgestellt hat, verworfen. Wir haben die wahre Zusammensetzung des ersteren dieser Körper erkannt und die zweite ist von Strecker aufgestellt.

**) Formel von Strecker.

**) Formel von Gerhardt.

Rhodeoretinol.
$C_{12}H_{24}O_{12}$ + $2C_{11}H_{16}O_2$ — 2 aq. = Pararhodeoretin.

Phloretin.
„ + $2C_{15}H_{14}O_5$ — 2 aq. = Phlorizin.

Rubiretin.
„ + $2C_{10}H_8O_3$ — 2 aq. = unbekannt
Alizarin.
„ + $2C_{10}H_6O_3$ — 2 aq. = unbekannt
„ + $\{C_{10}H_8O_3\}$ $\{C_{10}H_6O_3\}$ — 2 aq.*) = Rubian

Krapp

Benzoylwasserstoff.
„ + $\{C_7H_6O\}$ $\{C\ H\ N\}$ — 2 aq. = Amygdalin.

„ + { Benzoesäure. $2C_7H_6O_2$ / Salicylwasserstoff. $2C_7H_6O_2$ } — 2 aq. = Benzohelicin.

„ + { Benzoesäure. $2C_7H_6O_2$ / Saligenin. $2C_7H_8O_2$ } — 4 aq. = Populin.

Alizarin.
„ + $C_{10}H_6O_3$ — 3 aq. = Ruberythrin.

Chinaroth.
„ + $4C_{10}H_{10}O_4$ — 2 aq. = Gerbsäure der china n.**)

Kaffeesäure.
„ + $4C_{10}H_{12}O_5$ — 6 aq. = id.

Katechusäure.
„ + $4C_9H_{10}O_5$ — 6 aq. = Katechugerbsäure***)

**) Ausser Rubiretin und Alizarin würde Rubian noch geben Rubianin und Verantin; aber die Zusammensetzung dieser unterscheidet sich kaum von der des Rubiretins und Alizarins; ein wenig Wasser macht den ganzen Unterschied aus. Es sind vielleicht unreine Körper.

**) Dieser Gerbstoff giebt Chinaroth und Zucker. Da aber Kaffeegerbsäure sich vom Chinaroth nur durch 1 At. aq. untertcheidet, so müsste man untersuchen, ob es sich durch Einfluss von Basen in Kaffeesäure umwandeln kann.

***) Man hat die Bildung von Zucker in dieser Reaction nicht beobachtet. Man weiss bloss, dass die Katechugerbsäure, der Luft ausgesetzt, Katechusäure giebt; aber da sie die nämlichen rothen, braunen

$C_{12}H_{24}O_{12} + 4C_8H_8O_5 - 6$ aq. = Moringerbsäure*)
Gallussäure.

„ $+ 4C_7H_6O_5 - 6$ aq. = gewöhnliche Gerbsäure.
Rubichlorsäure.

„ $4C_7H_{10}O_5 - 6$ aq. = Aspertannsäure**).

Man sieht, dass die Kaffeesäure, die Katechusäure und Gallussäure homolog sind, eben so Rhodeoretinol und Saligenin.

Das Chinaroth ist wahrscheinlich den andern rothen Substanzen, welche Gallussäure, Moringerbsäure etc. geben, ähnlich.

XXIV.

Ueber die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen.

Von

N. Zinin.

(*Bullet. de St. Petersbourg.*)

In allen künstlich dargestellten flüchtigen organischen Basen hat sich, was das chemische Verhalten zu verschiedenen Körpern anbetrifft, eine überraschende Analogie mit dem Ammoniak herausgestellt; — sie bilden nämlich Verbindungen, welche den Amiden und dem Harnstoffe entsprechen. Nicht ohne Interesse schien es mir, das Verhalten der organischen Basen, im Allgemeinen, zu dem ätherischen Senföl zu untersuchen, da bekanntlich Ammoniak mit demselben eine basische Verbindung einzugehen vermag. Bei diesen Vrrsuchen hat sich ergeben, dass die vorerwähnte Analogie der flüchtigen künst-

---

und schwarzen Stoffe, wie der gewöhnliche Gerbstoff giebt, ist es daher wahrscheinlich, dass sie auch Zucker enthält.

*) Ihre Zersetzung in der Hitze und durch Salpetersäure und Schwefelsäure, in Phensäure und Oxyphensäure, erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass diese Gerbsäure eine Säure $C_8H_8O_5$, der Gallussäure homolog, enthält.

**) Die Umwandlung wurde noch nicht beobachtet; aber man erhält aus derselben Lösung Aspertannsäure, Rubichlorsäure und Zucker.

lichen Basen mit Ammoniak fortbesteht, mit dem Unterschiede jedoch, dass die entstehenden Verbindungen entweder niemals oder sehr selten basischer Natur zu sein scheinen; wenigstens sind sie neutral von den meisten Basen, welche ich bis jetzt der Einwirkung des ätherischen Senföls unterworfen habe. Im Nachstehenden gebe ich die vorläufige Beschreibung der Verbindungen mit Naphtalidin und Anilin.

Hat man zu einer weingeistigen Auflösung des Naphtalidin Senföl gegossen, so beobachtet man nach einiger Zeit auf der Oberfläche und dem Boden des Gemisches die Bildung weisser, kleiner, flachnadeliger, strahlförmig zu Halbkugeln vereinigter Krystalle, die bald eine starke Kruste in der Flüssigkeit erzeugen.

Nimmt man ungefähr 8 Theile 90 p. C. Weingeist auf einen Theil Naphtalidin, so ist in dieser Kruste der grösste Theil der Verbindung ausgeschieden. Aus 43 Th. Naphtalidin und 30 Th. Senföl hatten sich bei der ersten Krystallisation 51 Th., beim Einkochen der rückständigen Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volumens, noch 18 Th. der Verbindung auskrystallisirt. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, löst sich in geringer Menge in kaltem, in grösserer Menge aber in kochendem, starken Weingeiste auf; in Aether ist sie schwer löslich; beim Erhitzen auf 130° C. schmilzt sie zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen, körnig-krystallinischen Masse gesteht. Bei vorsichtiger Destillation geht ein grosser Theil des Körpers, ohne merkliche Zersetzung, in Form einer ölartigen, farblosen, oder leicht gelblichen Flüssigkeit über, die beim Abkühlen nur nach langem Stehen, in Folge der Bildung von körnigen Krystallen, erstarrt. Behandlung mit Bleioxydhydrat entzieht diesem Körper seinen Schwefel. Das dabei erhaltene neue Product löst sich leicht in Weingeist auf; aus der heissen, spirituösen Auflösung krystallisirt feinkörnig ein weisser, seidenglänzender Körper, aus der rückständigen Lösung schlägt Wasser eine geringe Quantität einer weichen, salbenartigen, mit den körnigen Krystallen noch vermischten Substanz aus, welche jedoch in Weingeist bedeutend löslicher ist, als die körnigen Krystalle.

Die Elementaranalysen der Verbindung des Naphtalidin-Senföls gaben folgende Zahlen:

1) 69,72 p. C. C.; 6,00 p. C. H.;
2) 69,60 p. C. C.; 5,90 p. C. H.;

3) 12,98 p. C. S.;
4) 13,02 p. C. S.;

welche der Formel $C_{28}H_{14}N_3S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Die Verbindung scheint mit Säuren sich nicht zu vereinigen: aus weingeistigen salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt sie ohne Veränderung; in wässriger, concentrirter Salzsäure löst sie sich sogar in der Hitze nicht mehr als in reinem Wasser auf. In Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) löst sie sich bei behutsamem Erhitzen farblos auf, bald aber fängt die Reaction unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe an, wobei die Flüssigkeit gelb wird und beim Zugiessen von Wasser scheidet sich aus derselben ein harziger, gelber Körper aus. Kocht man aber die saure Auflösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe, so giebt sie auf Zusatz von Wasser ein orangegelbes Pulver, welches sich in Weingeist und Salpetersäure leicht, in kochendem Wasser schwerer löst, beim Erhitzen auf Platinblech zu einer bräunlichrothen Flüssigkeit schmilzt, mit Verpuffung verbrennt und viel Kohle hinterlässt.

Giesst man zu einer Lösung von 1 Th. Anilin in ungefähr 4 Th. 90 p. C. Weingeist eine dem Anilin beinahe äquivalente Quantität ätherischen Senföls, so beginnt bald die Verbindung; die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, der Geruch des Oels wird kaum bemerkbar und es bildet sich während der Abkühlung eine Masse von feinen, blättrigen Krystallen. Nimmt man aber eine weniger concentrirte Lösung von Anilin, so werden die Krystalle, welche vier- und sechsseitige Tafeln sind, bis 4 Millim. lang und $^1/_2$ Millim. dick. Diese sind vollkommen geschmack-, geruch- und farblos, durchsichtig, in Wasser unlöslich, leicht löslich sogar in kaltem Weingeist und in Aether; sie schmelzen bei 95° C. zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Erhöht man aber die Temperatur bis zum Kochen der Flüssigkeit, so entwickelt sich ein dem Lauche auffallend ähnlicher Geruch und die Flüssigkeit bleibt darauf beim Abkühlen lange zähe ohne zu erstarren; bei der Destillation derselben bekommt man eine ölige Flüssigkeit von demselben knoblauchartigen Geruch, welche aber auf keine Weise zum Erstarren zu bringen ist. Durch Einwirkung des Bleioxydhydrats wird der Verbindung des Anilins mit Senföl ihr Schwefel entzogen; es entsteht dabei eine

in Weingeist sehr leicht lösliche Verbindung, so dass die spirituöse von dem Schwefelblei abgegossene Flüssigkeit erst auf Zusatz von Wasser — bis eine bemerkbare Trübung sogar beim Kochen bleibt — beim Abkühlen, lange, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle giebt, die auch in kochendem Wasser sich ein wenig lösen und beim Abkühlen desselben ausgeschieden werden. Wasser schlägt aus der von den nadelförmigen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit eine kleine Quantität eines harzigen, zähen, in Weingeist leicht löslichen, nicht krystallisirbaren und in Wasser fast unlöslichen Körpers nieder.

Die Elementaranalysen des Anilin-Senföls ergaben folgende Zahlen:

1) 62,80 p. C. C.; 6,50 p. C. H.;
2) 62,83 p. C. C.; 6,42 p. C. H.;
3) 16,02 p. C. S.;
4) 16,30 p. C. S.;

welche der Formel $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7O + C_8H_5NS_2$ entsprechen. Dieser Körper scheint sich mit Säuren auch nicht zu verbinden, löst sich jedoch in concentrirter wässriger Salzsäure leicht beim Erhitzen auf; von Wasser aber wird er aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Aus spirituösen, salz- oder schwefelsäurehaltigen Lösungen krystallisirt er ebenfalls unverändert. Von kalter Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird er nicht angegriffen; beim vorsichtigen Erhitzen löst er sich darin auf, wobei aber nach kurzer Zeit eine heftige Einwirkung unter Entwickelung von rothen Dämpfen erfolgt; die Flüssigkeit wird gelb und giebt beim Vermischen mit Wasser einen gelben harzigen Niederschlag.

In einer Reihe von Aufsätzen hoffe ich die Eigenschaften, Zusammensetzungen und die bemerkenswerthen Zersetzungsproducte der Verbindungen des Senföls mit verschiedenen Classen organischer Basen mittheilen zu können; hier bemerke ich nur, dass mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen organischen Alkaloiden, wie Chinin, Cinchonin, Morphin und Narkotin, bis jetzt keine Verbindungen mit dem Senföl durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen und Erwärmen, zu Stande gebracht wurden; Schwefelkohlenstoff scheint ebenfalls auf diese Basen nicht einwirken zu wollen.

Schliesslich sei es mir vergönnt, noch einige auf meine früheren Arbeiten Bezug habende Worte hinzuzufügen.

Azobenzid verwandelt sich leicht in Benzidin, wenn man seine weingeistige Lösung mit schwefliger Säure behandelt; es schlägt sich dabei sogleich das fast unlösliche schwefelsaure Salz der Base nieder.

Das Azoxybenzid verwandelt sich leicht in Benzidin bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln.

Es ist mir gelungen, das Seminaphtalidin vollständig farblos darzustellen, und zwar durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser. Die langen nadelförmigen Krystalle sind sehr glänzend, wenn sie aus Weingeist ausscheiden. Das schwefelsaure Salz dieser Base ist schwer löslicher in Wasser, als die Base selbst; es krystallisirt in kleinen schuppigen Krystallen von weisser Farbe. Bei der Analyse gab es 38,20 p. C. Schwefelsäure; die Formel

$$C_{10}H_5N, SHO_4$$

verlangt 38,28 p. C. Die kupferrothe Färbung der Base rührte von einer geringen Beimischung eines andern bräunlich-rothen Körpers her, der in Weingeist viel leichter löslich ist als das Seminaphtalidin. Aus wässriger Lösung krystallisirt dieser färbende Stoff in ganz feinen matten Nadeln, welche beim Erhitzen in einem Glasröhrchen erst zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, und dann unter theilweiser Zersetzung destilliren, aber nicht verpuffen.

XXV.

Ueber die sauerstoffhaltigen Radicale.

Von

L. Chiozza.

(*Compt. rend. XXXV*, 225.)

Die Untersuchungen, welche Gerhardt (D. J. 56. 321.) über die einbasischen wasserfreien Säuren veröffentlicht hat, haben ausser Zweifel gesetzt, dass diese Säuren zweimal die sauerstoffhaltige Gruppe enthalten, welche in der gewöhnlichen Säure präexistirt.

Die Methode, mit Hülfe welcher die wasserfreie Brenzoesäure, Cuminsäure etc. erhalten worden sind, erlaubte die Annahme, dass man die Radicale selbst darstellen könne, wenn man die Chlorüre der sauerstoffhaltigen Gruppen auf die metallischen Verbindungen der Aldehyde einwirken liesse. Die folgenden Versuche bestätigen die von Gerhardt aufgestellte Ansicht vollkommen.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Cuminol-Kali an $C_{10}H_{11}KO$, welche Verbindung ich mir mit der grössten Leichtigkeit verschaffen konnte; man erhält sie durch Erhitzen von Cuminol mit Kalium in einem kleinen bedeckten Platintiegel. Das Produkt reinigt man durch Pressen zwischen Fliesspapier und indem man es einige Zeit in die Leere über concentrirte Schwefelsäure bringt, die das freie Cuminol leicht absorbirt.

Bringt man die so gereinigte Substanz mit einer äquivalenten Menge Chlor-Cumyl zusammen, so wird sie sofort flüssig und giebt eine homogene Mischung, die bei geringer Erhöhung der Temperatur teigartig wird, indem sich Chlorkalium abscheidet.

Die Masse wurde zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, und endlich mit Aether geschüttelt. Die ätherische alles Cumyl in Lösung enthaltende Flüssigkeit schied sich sehr schnell auf der Oberfläche ab, sie wurde mit einer Pipette abgehoben und der Aether durch Erwärmen verdampft. Um das Produkt von dem darin enthaltenen Wasser vollständig zu befreien, muss man es bis zum anfangenden Verdampfen erhitzen.

Die Reaction zwischen Cuminol-Kali und Chlor-Cumyl lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Cumyl bildet ein dickes Oel, schwerer als Wasser. In der Kälte besitzt es nur einen schwachen Geruch; bei geringem Erhitzen jedoch verbreitet es einen angenehmen dem des Geraniums ähnlichen Geruch. Diesen letzten Charakter theilt dasselbe mit dem ihm homologen Körper, dem von Ettling und Stenhouse bei der trocknen Destillation des benzoesauren Kupferoxyds erhaltenen Benzoyl $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}$.

Das Cumyl entzündet sich schwer und brennt mit russender Flamme. Setzt man es einer durch Kochsalz und Eis hervorgebrachten Kälte aus, so verliert es seine Flüssigkeit gänzlich, so dass man das Gefäss umkehren kann. In diesem Zustande ist es vollkommen durchsichtig und zeigt keine Andeutung von Krystallisation; bei gewöhnlicher Temperatur wird es wieder flüssig. —

Es ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich, während in kaltem nur wenig gelöst wird.

Bei einer Temperatur von mehr als 300° kommt es ins Sieden und indem es sich in Cuminsäure und andere sauerstoffärmere Produkte zersetzt, bleibt zugleich ein kohliger Rückstand in der Retorte.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den durch die Theorie verlangten übereinstimmen. Seine Formel ist $C_{20}H_{22}O_2$.

Wenn man Cumyl mit einer kleinen Menge Kalihydrat gelind erhitzt, verwandelt es sich in cuminsaures Salz, indem es zugleich den charakteristischen starken Geruch des Cuminols verbreitet. Diese Reaction erklärt sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_{10}H_{11}O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\H\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Ich habe einige Versuche zur Darstellung von Cumyl-Benzoyl $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_7\ K_5\ O\end{matrix}\right\}$ und Cumyl-Acetyl $\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\C_2\ H_3\ O\end{matrix}\right\}$ gemacht; allein es war mir bis jetzt unmöglich, diese zwei Substanzen so rein zu erhalten, dass sie zur Analyse geeignet wären.

Durch Einwirkung von Chlor-Benzoyl auf Cuminol-Kali er-

hält man ein unkrystallisirbares, dem Cumyl ähnliches Oel, das sich in diese letztere Substanz vollständig umwandelt, wenn man sie mit einer Lösung von kohlensaurem Kali erhitzt. Das Wasser scheint übrigens allein diese Metamorphose hervorzubringen, welche von keiner Gasentwicklung begleitet ist.

Ich werde das, was bei dieser Reaction geschieht, weiter studiren; bei einer vorläufigen Prüfung erkannte ich, dass die alkalische Lösung dem Cumyl-Benzoyl eine Substanz entzieht, deren Krystallform sich von der der Benzoesäure unterscheidet, und die unter dem Mikroskop in der Gestalt undurchsichtiger Dendriten von glänzendweisser Farbe erscheint.

Das Cumyl habe ich endlich auch erhalten, durch Behandlung des Cuminol-Kalis mit Chlor-Acetyl (C_2H_3, Cl) und Wiederaufnehmen des Produkts in Lösung von kohlensaurem Kali.

Durch weitere Versuche hoffe ich zur Isolirung des Acetyls und anderer sauerstoffhaltigen Radikale zu gelangen, deren Existenz mir von Wichtigkeit scheint.

XXVI.

Zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak.

Von

P. Einbrodt.

Kleine Mengen von Ammoniaksalzen werden bei der qualitativen Analyse leicht übersehen.

Man kann sich zum Auffinden kleiner Mengen von Ammoniak der in H. Rose's „Ausführlichem Handbuche", Th. 1, p. 24, angedeuteten Methode bedienen: man kocht mit Aetzkali und leitet die Dämpfe in eine Lösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Allein der Versuch ist zeitraubend; es muss dazu erst ein eigener kleiner Apparat vorbereitet werden, und im Falle eine Flüssigkeit untersucht wird, so bleibt immer ein Zweifel, ob nicht Kali mit den Dämpfen fortgerissen wurde, und die braune Fällung bewirkte. Entwickeln sich die Ammoniakdämpfe in etwas bedeutender Menge, so kann leicht die Quecksilberlösung in die Röhre gesogen werden, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält.

An der gewöhnlichen Prüfung auf kleine Quanta von Ammoniaksalzen, durch Beobachten, ob sich nach Zusatz von Aetzkali zu der untersuchten Flüssigkeit um einen darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten, Glasstab weisse Nebel bilden, ist nichts auszusetzen. Aber ein Jeder, der Unterricht in der Analyse ertheilt hat, wird mir zugeben, dass dieses Verfahren für Anfänger nicht sicher und nicht empfindlich genug ist. Soll es entscheidend sein, so ist bei dem Versuch peinliche Vorsicht, und oft die gespannteste Aufmerksamkeit nöthig. Haben sie zu schwache Salzsäure genommen, oder einen Tropfen Salzsäure in die Flüssigkeit fallen lassen, so übersehen Anfänger leicht selbst bedeutende Mengen von Ammoniaksalzen. Noch öfter finden sie Ammoniak, wo keines vorhanden. Sie lassen sich verleiten, die mit Kali versetzte Flüssigkeit zu erhitzen, und sehen dann Wasserdämpfe für Salmiak an. Oder sie schliessen auf Salmiakbildung aus dem schwachen Rauchen einer zu concentrirten Salzsäure, nachdem sie versäumt, dieselbe für sich zu prüfen.

Um dieser Unsicherheit abzuhelfen, lasse ich bei der qualitativen Untersuchung auf Ammoniak, in welcher Menge es auch vorhanden sein möge, folgende sehr einfache Methode anwenden. Mein Verfahren gründet sich 1) darauf, dass Ammoniak eine schwächere Base ist, als Kali; 2) auf die bekannte Verschiedenheit im Verhalten der fixen Alkalien und des Ammoniaks gegen Einfach-Chlorquecksilber. Man operirt auf folgende Weise:

Ist die Lösung, in welcher man Salze der fixen Alkalien von Ammoniaksalzen zu unterscheiden hat, neutral, so taucht man in dieselbe das mit einer Lösung von Aetzkali benetzte Ende eines Glasstabs.

Ist die Lösung stark alkalisch, oder ist sie sauer, so setzt man so viel Salzsäure oder Kali zu, dass eine schwache alkalische Reaction entsteht.

Wenn in der Lösung Ammoniaksalze vorhanden, so kann jetzt die alkalische Reaction nur durch weniges freies Ammoniak, oder durch seine Salze mit Kohlensäure, Boraxsäure oder Phosphorsäure bedingt sein.

Nun lässt man einen Tropfen Sublimatlösung in die Flüssigkeit fallen. Waren nur fixe Alkalien in ihr aufgelöst, so bildet sich ein gelber, oder bei Gegenwart von Boraten und Carbonaten

ein rothbrauner Niederschlag. War dagegen Ammoniak, wenn auch nur in sehr kleiner Menge vorhanden, gleichviel mit welcher Säure es ursprünglich verbunden gewesen, so ist der Niederschlag weiss. —

Da Borax und das entsprechende Kalisalz aus Sublimatlösung so voluminöse und intensiv gefärbte Niederschläge fällen, und da sie zugleich in verdünnter Lösung alkalische Reaction zeigen, so vermuthete ich, dass möglicherweise geringe Quantitäten von Ammoniaksalzen neben diesen Boraten nach meiner Methode sich nicht würden auffinden lassen. Mit andern Worten, ich hielt es für möglich, dass zugleich mit dem weissen sich ein rothbrauner Niederschlag bilden, und den ersteren einhüllen würde. Der Versuch zeigt aber, dass, wenn wie angegeben verfahren wird, nur weisser Niederschlag gefällt wird, selbst wenn nur Spuren von Ammoniaksalzen zugegen waren. Dies Resultat ist die beste Garantie für die Sicherheit meines Verfahrens.

Die Erscheinung des weissen Niederschlags ist unvergleichlich intensiver, als die von Salmiaknebeln; die Reaction ist also ausserordentlich empfindlich und läst sich ohne gespannte Aufmerksamkeit wahrnehmen. Nur muss man die Empfindlichkeit des Verfahrens durch allzugrosse Schwächung der alkalischen Reaction nicht auf die Spitze treiben wollen, denn bei äusserster Verdünnung erscheint auch in Kalilösung der von Sublimat bewirkte Niederschlag schillernd weiss; er wird erst dann röther, als ein in äusserst schwacher Ammoniaklösung bewirkter Niederschlag, wenn man ihn durch Kochen auf dem Boden des Reagircylinders gesammelt hat. —

XXVII.

Dass Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, bestätigt

von

Michaëlis.

Die so merkwürdige Erscheinung, dass bei den von mir im Monat Mai d. J. angestellten Versuchen durch das Sonnen-

schein'sche Reagens im Safte eingemietheter Runkelrüben kein Ammoniak nachgewiesen wurde, hat mich veranlasst, auch den Saft von während des Wachsens vom Felde genommener Rüben einer Prüfung auf Ammoniak zu unterwerfen.

Nach Kenntniss der Abhandlung des Herrn Dr. Sonnenschein über sein Reagens auf Ammoniak habe ich die anzustellenden Versuche gegen die früheren in der Art abgeändert, dass ich den mit $^1/_9$ oder $^1/_8$ seines Volums Bleiessig gefällten Rübensaft mit schwefelsaurem Natron vom Bleie befreite und zu dieser Flüssigkeit, nachdem sie mit unterchlorichtsaurem Natron versetzt und mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden war, das Sonnenschein'sche Reagens hinzusetzte.

Auf diesem Wege habe ich im Safte von Rüben, welche am 8. July, am 11. und 15. August d. J. vom Felde genommen und sofort verarbeitet wurden, niemals Ammoniak auffinden können, während eine Probe von jedem dieser Rübensäfte, wenn sie im Reagirglase auch nur mit einem Tropfen einer Salmiakauflösung versetzt worden war, jedesmal die Gegenwart des Ammoniaks sehr deutlich zu erkennen gab.

Versetzt man Runkelrübensaft, je nachdem es zur völligen Fällung nöthig ist, mit $^1/_{10}$, $^1/_9$ oder $^1/_8$ seines Volums Bleiessig, so bleibt aus dem Rübensafte in der Flüssigkeit aufgelöst der grösste Theil der unorganischen Basen, ferner der Zucker und der Extractivstoff. Filtrirt man das Gemenge, so ist in der durch schwefelsaures Natron vom Bleie befreieten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit zu Folge der Prüfung mit dem Sonnenschein'schen Reagens kein Ammoniaksalz enthalten. Es giebt aber ein mit Bleiessig gefällter und mit schwefelsaurem Natron vom Blei befreiter Rübensaft, schon beim Erwärmen bis zum Sieden, durch einen mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab deutlich Ammoniak zu erkennen. Da der Zucker keinen Stickstoff enthält, so kann die Entwickelung des Ammoniaks aus obiger Flüssigkeit beim Sieden derselben nur von einer Zersetzung des Extractivstoffs des Rübensaftes herrühren.

Die im Rübensafte mit dem Namen Extractivstoff bezeichnete Substanz ist hiernach, da sie kein Ammoniak enthält, wohl aber beim Sieden des Saftes Ammoniak aus sich entwickelt, eine leicht zersetzbare stickstoffhaltige Substanz.

Näheres hierüber wird die Fortsetzung meiner Abhandlung zur Begründung des mir patentirten Verfahrens enthalten; übrigens bestätigen meine Versuche nur die frühern Angaben von Hochstedter über diesen Gegenstand.

XXVIII.

Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink.

Von

M. Spirgatis.

Im LIV. Bd. pag. 203 des Journ. f. prakt. Chemie wurde, entlehnt aus den *Ann. de Chimie et de Phys. XXXIII. 24*, eine Arbeit von Rivot und Bouquet über die Analyse der Legirungen von Kupfer und Zink mitgetheilt. Gestützt auf eine Reihe von Versuchen verwerfen die Verfasser die Trennung des Zinks vom Kupfer durch Schwefelwasserstoff als ungenau und empfehlen dafür, Kali unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln zu gebrauchen.

Da die Trennungsmethode mittelst Schwefelwasserstoff bisher häufig zur Anwendung gekommen ist, war es interessant, diese Versuche zu wiederholen. Sie lieferten Resultate, welche mit den von Rivot und Bouquet erhaltenen nur zum Theil übereinstimmten.

Allerdings liess sich das Zink nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer scheiden, wenn die Lösung der Oxyde nur schwach sauer war. Hiefür sprechen die Versuche 1 — 5. Sie waren nach der Angabe von Rivot und Bouquet angestellt, welche die Metalle durch Salpetersäure in Oxyde verwandelten und die salzsaure Lösung dieser Oxyde mit Schwefelwasserstoff behandelten. Das Zink wurde aus dem Filtrate durch kohlensaures Natron gefällt, und der erhaltene Niederschlag durch Glühen in Oxyd verwandelt. Die zu den Versuchen 1 — 5 angewendeten Oxydlösungen enthielten nur mässige Mengen freier Säure, die indessen nicht genauer bestimmt waren.

1) Ein Gemenge von

Zink = 0,656 Grm.
Kupfer = 0,720 „

lieferte 0,786 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, mithin 0,631 Grm. Zinkmetall; es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,025 Grm. Zink d. h. 3,81 p. C.

2) Ein Gemisch von

Zink = 0,612 Grm.
Kupfer = 0,852 „

gab 0,754 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 0,605 Grm. Zinkmetall.

Es waren somit durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,007 Grm. Zink, also 1,1 p. C.

3) Ein Gemenge von

Zink = 0,721 Grm.
Kupfer = 0,602 „

lieferte 0,882 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, d. h. 0,708 Grm. Zinkmetall.

Es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,013 Grm. Zink, entsprechend 1,8 p. C.

4) Ein Gemenge von

Zink = 1,328 Grm.
Kupfer = 0,660 „

lieferte 1,554 Grm. durch Schwefelwasserstoff nicht gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 1,247 Grm. Zink.

Es waren daher durch Schwefelwasserstoff gefällt: 0,081 Grm. Zink, also 6,09 p. C.

5) Ein Gemenge von

Zink = 0,876 Grm.
Kupfer = 0,931 „

gab 0,902 Grm. nicht durch Schwefelwasserstoff gefälltes Zinkoxyd, entsprechend 0,724 Grm. Zinkmetall.

Es waren also durch Schwefelwasserstoff gefällt 0,152 Grm. Zink, d. h. 17,34 p. C.

Bei Anwendung stark saurer Lösungen hingegen liess sich die Trennung beider Metalle recht genau durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligen. Das Verfahren war dasselbe, als bei den fünf ersten Analysen. Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag von Schwefelkupfer wurde getrocknet, in Königs-

wasser gelöst und das Kupfer aus der erhaltenen Lösung durch Kalihydratlösung als Oxyd gefällt.

6) Genommen

Zink = 0,768 Grm.
Kupfer = 0,825 „

Die Metalle wurden in Oxyde verwandelt und dann in einer Flüssigkeit gelöst, welche enthielt:

Wasser = 100 Grm.
Salzsäure (spec. Gew. 1,128) 30 „

Durch Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung des nicht gefällten Zinks erhielt ich:

Zinkoxyd = 0,958 Grm., entsprechend 0,769 Grm. metallischem Zink.

Die Bestimmung des Kupfers ergab:

1,031 Grm. durch Kali gefälltes Kupferoxyd, entsprechend 0,823 Grm. metallischem Kupfer.

7) Ein Gemisch von

Zink = 0,652 Grm.
Kupfer = 0,841 „

lieferte nach Lösung der Oxyde in

Wasser = 100 Grm.
Salzsäure = 50 „

nach demselben Verfahren, wie in Versuch No. 6:

Zinkoxyd = 0,808 entsprechend 0,649 metallischem Zink,
Kupferoxyd = 1,052 entsprechend 0,840 Kupfermetall.

8) Ein Gemenge von

Zink = 1,096 Grm.
Kupfer = 0,945 „

ergab nach der Oxydation und Lösung in

150 Grm. Wasser und
40 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,356 Grm. entsprechend 1,088 Grm. Zinkmetall,
Kupferoxyd = 1,180 „ entsprechend 0,942 „ Kupfermetall.

9) Eben so gaben

Zink = 1,041 Grm.
Kupfer = 1,100 „

nach der Oxydation und Lösung in

100 Grm. Wasser und
100 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,296 Grm. entsprechend 1,040 Grm. Zinkmetall,
Kupferoxyd = 1,370 Grm. entsprechend 1,094 Grm. Kupfermetall.

10)

Zink = 0,984 Grm.
Kupfer = 1,115 „

lieferte nach der Oxydation und Lösung in
100 Grm. Wasser und
50 „ Salzsäure an

Zinkoxyd = 1,221 Grm. entsprechend 0,980 Zinkmetall,
Kupferoxyd = 1,399 Grm. entsprechend 1,117 Kupfermetall.

Noch wurden einige Analysen nach der von Rivot und Bouquet empfohlenen Methode ausgeführt. Rivot und Bouquet lösen die Legirungen in Salpetersäure, verdünnen mit Wasser und sättigen mit Ammoniak; der ammoniakalischen Flüssigkeit wird ein kleiner Ueberschuss von reinem Kali in Stücken zugefügt und gelinde erhitzt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Hierauf wird filtrirt und das Kupferoxyd mit heissem Wasser ausgewaschen. Das alkalische Filtrat übersättigen sie mit Salzsäure und schlagen das Zink durch kohlensaures Natron nieder.

Zink = 0,650 Grm.
Kupfer = 0,672 „

lieferte mir nach dieser Methode analysirt:

Zinkoxyd = 0,803 Grm. entsprechend 0,645 Grm. metall. Zink,
Kupferoxyd = 0,858 Grm. entsprechend 0,685 Grm. Kupfermetall.

Es waren somit 0,76 p. C. Zink zu wenig, 1,91 p. C. Kupfer zu viel gefunden worden.

Zine zweite Mischung von

Zink = 0,741 Grm.
Kupfer = 0,932 „

lieferte nach demselben Verfahren:

Zinkoxyd = 0,917 entsprechend 0,736 Zinkmetall,
Kupferoxyd = 1,156 entsprechend 0,923 Kupfermetall.

In diesem Falle waren also 0,67 p. C. Zink zu wenig, 0,96 p. C. Kupfer zu wenig erhalten worden. Rivot und Bouquet fanden bei der Analyse von zwei Legirungen, welche nach derselben Methode ausgeführt war (Journ. f. pr. Chemie Bd. LIV, pag. 208), im ersten Falle das Zink um 0,8 p. C. zu hoch, das

Kupfer um 0,3 p. C. zu niedrig, im zweiten Falle das Zink um 1,8 p. C. zu niedrig, das Kupfer um 1,1 p. C. zu niedrig.

Als ich nach Vorgang von Rivot und Bouquet die Trennung mittelst Kali aus ammoniakalischer Lösung auf das in den Versuchen 1, 2 und 3 erhaltene Schwefelmetall anwendete, erhielt ich nach Lösung des gefällten Schwefelmetalls in Königswasser und Behandlung der ammoniakalisch gemachten Lösung mit Kali:

Für Versuch No. 1.

Kupferoxyd = 0,901 Grm. entsprechend 0,719 Metall,
Zinkoxyd = 0,024 „ „ 0,019 „
als Summe des Zinkmetalls für Versuch 1 also: 0,650 Grm.

Für Versuch No. 2.

Kupferoxyd = 1,061 Grm. entsprechend 0,847 Metall,
Zinkoxyd = 0,008 „ „ 0,006 „
als Summe des Zinkmetalls für Versuch 2 also: 0,611 Grm.

Für Versuch No. 3.

Kupferoxyd = 0,749 Grm. entsprechend 0,598 Metall,
Zinkoxyd = 0,019 „ „ 0,015 „
mithin als Summe des Zinks für Versuch No. 3 0,723 Grm. Zink.

XXIX.

Notizen.

1) *Künstliche Fruchtessenzen.*

Es wurde in d. Journ. Bd. LV, 189 eine Notiz über künstlich dargestellte ätherische Oele nach Hofmann gegeben. Näheres über die Natur und die Bereitungsart von solchen künstlichen Oelen hat Fehling (Würtemb. Gewerbebl. und Dingl. polytechn. Journ. 1s Maiheft u. 2s Juniheft 1852) mitgetheilt.

Ananasöl ist eine Auflösung von 1 Th. Buttersäureäther in 8 — 10 Theilen Weingeist. Zur Darstellung des Aethers muss man sich zuerst reine Buttersäure durch Gährung des Zuckers nach Bensch's Methode verschaffen. (D. Journ. Bd. XL, 423). Ein Pfund der Säure wird in 1 Pfund starkem Alkohol (95° Tralles) gelöst und mit $^1/_2$—1 Loth Vitriolöl gemischt. Das Gemenge wird einige Minuten erhitzt, wobei der Butteräther sich

als eine leichte Schicht abscheidet. Das Ganze wird mit der Hälfte seines Volumens Wasser gemischt und die obere Schicht abgenommen. Die schwere Flüssigkeit wird für sich destillirt, wobei noch mehr Buttersäureäther gewonnen wird. Das Destillat und die abgenommene ölige Flüssigkeit werden mit etwas Wasser gerchüttelt, die leichtere Flüssigkeit getrennt und zuletzt durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und etwas Soda von anhängender Säure befreit.

Zur Darstellung der Ananasessenz wird 1 Pfund des Aethers in 8 — 10 Pfund Weingeist gelöst. 20 — 25 Tropfen der Lösung reichen hin, einem Pfunde Zucker einen starken Ananasgeschmack zu geben, wenn etwas Citronsäure oder Weinsäure hinzugefügt wird.

Birnenöl. Diess ist eine weingeistige Lösung von essigsaurem Amyloxyd und essigsaurem Aethyloxyd. Zur Darstellung wird 1 Pfund reiner Eisessig mit dem gleichen Gewichte von einer durch Waschen mit Soda und Wasser einigermaassen gereinigten und dann zwischen 100° und 112° R. überdestillirtes Kartoffelfuselöl gemischt und $^1/_2$ Pfund Schwefelsäure zugesetzt. Man digerirt die Flüssigkeit einige Stunden bei 100°, worauf sich das essigsaure Amyloxyd, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, abscheidet. Das durch Abscheiden und durch Destillation der mit etwas Wasser versetzten schweren Flüssigkeit erhaltene rohe essigsaure Amyloxyd wird zuletzt durch Waschen mit Wasser und Sodalösung gereinigt.

15 Th. essigsaures Amyloxyd werden mit $^1/_2$ Th. Essigäther gemengt in 100 — 120 Th. Weingeist gelöst.

Bei der Anwendung wird dem zu aromatisirenden Zucker etwas Säure (Weinsäure oder Citronsäure) zugesetzt, wodurch das Arom der Bergamotbirne deutlicher hervortritt und der Geschmack fruchtartiger, erquickender wird.

Aepfelöl ist eine weingeistige Lösung von valeriansaurem Amyloxyd. Man erhält sie unrein als Nebenprodruct, wenn man zur Darstellung von Valeriansäure Fuselöl mit rothem chromsauren Kali und Schwefelsäure destillirt. Besser wird sie folgendermaassen dargestellt. Zur Bereitung von Valeriansäure wird 1 Theil Fuselöl nach und nach mit 3 Th. Schwefelsäure gemengt und 2 Th. Wasser zugefügt. Anderseits erhitzt man eine Lösung von $2^1/_4$ Th. saurem chromsauren Kali mit $4^1/_2$ Th. Wasser in einer

Tubulatretorte und lässt in diese Flüssigkeit die erste Mischung allmählich einfliessen, so dass das Sieden nicht zu heftig wird. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und eingedampft, worauf man der Lösung auf 3 Th. verwendetes krystallis. kohlensaures Natron 2 Th. concentrirte Schwefelsäure mit gleichviel Wasser verdünnt, zusetzt. Die Valeriansäure scheidet sich als ölige Schicht ab.

1 Gewichtstheil reines Fuselöl wird mit gleichviel englischer Schwefelsäure vorsichtig gemischt. Die erkaltete Lösung wird zu $1^1/_4$ Theil der obigen Valeriansäure gesetzt, die Mischung wird einige Minuten (nicht zu lange und zu stark) im Wasserbade erwärmt und dann mit etwas Wasser gemischt, wobei das unreine valeriansaure Amyloxyd sich abscheidet, das man mit Wasser und kohlensaurem Natron wäscht. Zum Gebrauche wird 1 Th. valeriansaures Amyloxyd in 6 — 8 Th. Weingeist gelöst.

---

2) Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls.

Von Redwood.

(*Journ. de pharm., August* 1852.)

Bekanntlich verfälscht man das Bittermandelöl häufig mit Alkohol, der in einem gewissen Verhältniss zugesetzt den Geruch des Oels nicht verändert. Man kann diese Verfälschung an der Veränderung der übrigen physikalischen Eigenschaften nicht mit Sicherheit erkennen; der Verfasser bemühte sich daher, ein Mittel aufzufinden, das zur sichern Nachweisung des Alkohols, als auch der Reinheit des Oels dienen könne. Nach den Versuchen des Verfassers ist hierzu concentrirte Salpetersäure das beste Mittel.

Wird das Oel mit ungefähr dem Doppelten seines Volumens Salpetersäure von 1,420 spec. Gew. vermischt, so findet anfangs gar keine Reaction statt. Der grösste Theil des Oels schwimmt auf der Säure, und ist es rein, so bemerkt man anfangs selbst keine Aenderung in der Farbe; nach drei oder vier Tagen jedoch bilden sich, durch Oxydation des Benzoylwasserstoffs, Krystalle von Benzoesäure, die sich bald so vermehren, dass das Ganze zu einer festen, krystallisirten Masse erstarrt, die allmählich eine

schön smaragdgrüne Färbung annimmt. Diese Reaction ist sehr charakterisch. Enthält das Oel 8 bis 10 p. C. Alkohol, so fängt die Salpetersäure schon nach wenigen Minuten an auf diesen zu reagiren, es erfolgt ein starkes Aufbrausen mit Entwicklung von salpetrigsauren Dämpfen.

Bei Anwendung einer Säure von 1,5 spec. Gew. kann man eine sehr kleine Menge Alkohol erkennen. Reines Oel mit dieser Säure in gleichen Volumen gemischt, giebt eine klare Flüssigkeit, aus der sich nichts abscheidet und die nur eine geringe Veränderung der Farbe erleidet; ein andres Phänomen findet nicht statt. Die Anwesenheit von 2 bis 3 p. C. Alkohol dagegen genügt, um salpetrigsaure Dämpfe zu geben.

---

3) Trimethylamin in der Heringslake.

In einem Briefe an Dumas theilt A. W. Hofmann (*Compt. rend. XXXV, 62*) mit, dass er die von Wertheim beschriebene Base *Oenylamin* oder *Propylamin* für identisch halte mit Trimethylamin:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_6H_7 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N = C_6H_9N.$$

Die interessante, gleichfalls von Wertheim gemachte Beobachtung, dass dieser Körper in der Heringslake in ziemlich beträchtlicher Menge vorkommt, veranlasste einige Versuche, diese Frage auf experimentalem Wege zu entscheiden.

Auf Hofmanns Veranlassung beschäftigte sich Henry Winkles mit dem Gegenstande, und nach dessen Erfahrungen, welche bald mit allen Details veröffentlicht werden sollen, bildet *Trimethylamin* den vorwaltenden Bestandtheil in dem Gemenge mehrerer Basen, welche die Heringslake liefert. Die Identität dieser Substanz mit dem auf synthetischem Wege erhaltenen Trimethylamin hat Hofmann durch direkte Vergleichung beider nachgewiesen und besonders durch die so charakteristische Reaktion des Jodmethyls. Mit diesem letztern lieferte die fragliche Basis sofern ein krystallinisches Magma von Tetramethylammonium-Jodür.

Dieses Resultat lässt es mehr als zweifelhaft erscheinen, dass man bis heute das wahre Propylamin erhalten hat. Aus dem

nämlichen Grunde begreift man die Nothwendigkeit, durch Versuche zu zeigen, mit welchem Rechte man dem Petinin den Namen Butylamin gegeben hat.

Die Zersetzungsweise dieses Körpers mit Jodmethyl oder Jodäthyl würde ohne Schwierigkeit zur Lösung dieser Frage führen.

---

4) Ueber ein Mittel, den von geschmolzenem Silber aus der Luft absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten.

Levol berichtet in einem Briefe an Dumas (*Compt. rend. XXXV, 63.*), dass durch einen Zusatz von Gold zu geschmolzenem Silber der absorbirte Sauerstoff in reinem Zustande entwickelt werde. Wird das Gold in hinreichender Menge zugefügt, so entwickelt sich der Sauerstoff sofort so heftig, dass ein wirkliches Aufbrausen stattfindet, und die aufwallende Masse das zwei- bis dreifache des Volumens der beiden Metalle einnimmt.

Abgesehen von dem Beweise, welchen dieser Versuch enthält, gewährt er auch einen sehr sonderbaren Anblick, und dürfte sich deswegen zu einem Collegienversuche eignen.

Literatur.

Das krystallochemische Mineralsystem von Gustav Rose. Mit 10 Holzschnitten. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1852.

Der Führer in die unorganische Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Pharmacie, Medicin und Toxicologie. Von Dr. H. Hirzel, Privatdocent der Chemie an der Universität zu Leipzig, Assistent am Kühn'schen Laboratorium daselbst etc. etc. Leipzig, Verlag von H. Bethmann. 1852.

Aus der Natur. Die neuesten Entdeckungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaft. 1. (Galvanoplastik. Galvanische Vergoldung. Photographie. Mosers Thaubilder. Generationswechsel im Thierreiche. Flachsbaumwolle.) Leipzig, Verlag von A. Abel. 1852.

XXX.

Untersuchungen über die Zusammensetzung der Pyroxene.

Von

R. Hermann.

Die Pyroxene zeigen rücksichtlich ihrer Form sowohl, als auch ihrer Mischung, Eigenthümlichkeiten, welche die Krystallographen und Chemiker schon vielfältig beschäftigt haben.

Was die krystallographischen Verhältnisse der zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien anbelangt, so ist man gegenwärtig wohl allgemein der Ansicht, dass Augit und Hornblende, trotz mancher characteristischer Eigenthümlichkeiten, doch gleiche Grundform haben.

Dasselbe müsste sich dann auch auf die Gruppen des Salits, Hypersthens, Diallags, Anthophyllits und Talks beziehen, weil die Formen dieser Mineralien entweder mit der des Augits oder mit der der Hornblende übereinstimmen.

Merkwürdig verschieden sind aber alle diese Mineral-Gruppen in ihren Spaltungs-Verhältnissen. Der Augit ist spaltbar nach dem Haupt-Prisma von 87°6′. Dieselbe Spaltungs-Richtung zeigt sich noch ganz deutlich beim Salit nnd Hypersthen. Beim Diallag dagegen finden sich nur noch Spuren davon. Dagegen tritt, sowohl beim Hypersthen als auch beim Diallag, eine ausgezeichnete Spaltbarkeit in der Richtung der Orthodiagonale auf, während die Hauptspaltungsrichtung des Salits (Malakolits) parallel dem Hemidoma $P\infty$ liegt.

Die Hornblende zeigt Spaltbarkeit nach dem zweiten stumpferen Prisma $\infty P2 = 124°30'$. Dieselbe Spaltungsrichtung findet sich auch beim Anthophyllit, wozu bei letzterem Mineral noch ausgezeichnete orthodiagonale Spaltbarkeit tritt. Beim Talk,

an dem Scheerer ebenfalls das Prisma $\infty P2$ aufgefunden hat, ist die Spaltbarkeit in dieser Richtung ganz verschwunden, wogegen ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung auftritt, die wahrscheinlich, eben so wie bei den anderen Pyroxenen, der Orthodiagonale entspricht.

Uebrigens ist verschiedene Spaltbarkeit bei gleicher Grundform den Pyroxenen nicht allein eigenthümlich. Dieselbe Erscheinung, die man mit *Heterotomie* bezeichnen könnte, findet sich namentlich auch in der Familie der Peridote, Cordierite, Skapolithe u. s. w.

Da die Heterotomie nicht immer in Zusammenhang mit verschiedener Mischung steht, da sich z. B. Augite und Hornblende vorfinden, die qualitativ und quantitativ gleich zusammengesetzt sind, so muss diese Erscheinung ihren Grund darin haben, dass heterotome Mineralien unter verschiedenen Umständen wahrscheinlich bei verschiedener Temperatur krystallisirten. Beachtenswerth ist es jedoch, dass Pyroxene mit Spaltbarkeit nach $\infty P2$ gewöhnlich mehr Kieselsäure enthalten, als die mit Spaltbarkeit nach dem Hauptprisma, und dass die Pyroxene, bei welchen die Spaltbarkeit in der Richtung der Orthodiagonale am vollkommensten entwickelt ist, gewöhnlich Wasser enthalten.

Was die Eigenthümlichkeiten der Mischung der Pyroxene anbelangt, so werden sie besonders durch Schwankungen der Sauerstoff-Proportionen, durch häufiges Auftreten von Thonerde und durch wechselnden Wassergehalt begründet. Sie beruhen also auf Heteromerie.

Um diese Erscheinungen zu verstehen, müssen wir zuvor die Umstände, unter welchen Heteromerie stattfindet, schärfer ins Auge fassen. Es werden sich dabei einige Sätze von allgemeinerer Geltung herausstellen, die bei ferneren Untersuchungen als Leitfaden dienen können.

Diese Sätze sind:

1) Wenn zwei Verbindungen A und B bei verschiedener Zusammensetzung gleiche Form haben, so können sie, wenn sie sonst Attraction zu einander haben, in den verschiedensten Verhältnissen zusammen krystallisiren. Es entstehen dadurch regelmässig ausgebildete Krystalle, die alle dieselbe Form wie A und B haben werden, deren Mischung aber grossen Schwankungen unterworfen sein wird. Die Sauerstoff-Proportionen solcher he-

teromerer Krystalle werden Reihen bilden, deren Glieder eine Mischung haben, die der Formel $A+xB$ entspricht, wobei x veränderliche, aber zu einander in einfachen Verhältnissen stehende Zahlen bedeutet, während A und B die Sauerstoff-Proportionen der primitiven heteromeren Molecüle ausdrücken.

2) Es giebt Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Verbindungen bilden, deren Formen nahe übereinstimmen. Solche Säuren können sich dann auch, eben so wie isomorphe Säuren, gegenseitig in ihren Verbindungen ersetzen, ohne dass dadurch eine Veränderung der Form eintritt.

3) Salzähnliche Verbindungen derselben oder isomorpher und heteromerer Säuren und Basen haben trotz verschiedener Sättigungsgrade sehr häufig gleiche Form.

4) Salzähnliche Verbindungen, sowohl einfache als doppelte, können sich mit $\dot{R}\ddot{C}l$, $\dot{R}\ddot{F}l$, $\dot{R}\ddot{C}$, $\dot{R}\ddot{S}$, oder ihren basischen Salzen vereinigen, ohne dass dadurch die Form der ursprünglichen Verbindung eine Veränderung erleidet.

5) Verbindungen haben sehr oft im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigt gleiche Form.

Der erste Satz bedarf weiter keines Commentars.

Zu 2. Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Salze bilden, deren Form nahe gleich ist.

Diese Säuren sind:

1) $\ddot{S}i$, ($\ddot{A}l$, $\ddot{B}$)
2) $\ddot{C}$, $\ddot{N}$, ($\ddot{S}$, $\ddot{C}r$)
3) ($\ddot{P}$, $\ddot{A}s$,) ($\ddot{V}$, $\ddot{C}r$)
4) ($\ddot{S}n$, $\ddot{T}i$, $\ddot{J}l$, $\ddot{N}b$, $\ddot{P}p$) ($\ddot{W}$, $\ddot{M}o$)

Es würde hier zu weit führen, die Heteromerie vorstehender Gruppen von Säuren erst zu beweisen. Es ist diess zum Theil schon in früheren Mittheilungen, zum Theil von andern Forschern geschehen. So hat namentlich Hausmann kürzlich in einer umfassenden Arbeit die Homöomorphie der Carbonate und Sulfate nachgewiesen. Auch ist es längst bekannt, dass Thonerde Kieselsäure vertreten könne.

Zu 3. Salzähnliche Verbindungen, die bei verschiedenen Sättigungsgraden gleiche Form haben.

Wir haben hier vorerst einfache Salze und Doppelsalze zu unterscheiden. Die einfachen Salze sind Verbindungen von

$\dot{R}$ oder $\ddot{\dot{R}}$, die Doppelsalze dagegen Verbindungen von $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$ mit irgend einer Säure.

a) Heteromere einfache Salze.

Es wurde bereits in früheren Mittheilungen darauf aufmerksam gemacht, dass die zu den Familien des Monazits und Columbits gehörenden Mineralien bei gleicher Form verschiedene stöchiometrische Constitution haben.

Die Monazite bestehen nämlich aus den Molecülen:

$$\dot{R}_3\ddot{\dot{P}},$$
$$\dot{R}_4\ddot{\dot{P}},$$
$$\dot{R}_5\ddot{\dot{P}}.$$

Die Columbite dagegen bestehen, insofern man Ytterilmenit und Samarskit zu dieser Familie zählt, aus den Molecülen:

$$\dot{R}_2\begin{cases}\ddot{N}b_3\\ \ddot{P}p_3\\ \dot{J}i_3\end{cases}$$
$$\dot{R}\quad\ddot{J}l,$$
$$\dot{R}_2\quad\ddot{N}b.$$

Hierher gehören auch, wie später nachgewiesen werden wird, die wasserfreien Pyroxene.

Als einfache Salze mit der Basis $\ddot{\dot{R}}$ können die Silicate der Thonerde und des Eisenoxyds betrachtet werden. Diese Verbindungen sind trimorph und haben die Formen des Staurolithe, Andalusits und Cyanits.

Auch der Topas und der Pyknit gehören hierher. Der Topas kann nämlich als ein Andalusit betrachtet werden, in dem ein Theil des Sauerstoffs gegen Fluor ausgetauscht ist. Der Pyknit dagegen scheint ein fluorhaltiger Cyanit zu sein.

Die Zusammensetzung aller dieser Mineralien kann auf die Molecüle:

$$\ddot{\dot{R}}_4\ddot{S}i_3 \text{ und}$$
$$\ddot{\dot{R}}_2\ddot{S}i_3$$

zurückgeführt werden, die bei einem Gehalte an Fluor sich in die Formeln:

$$4\,\dot{R}\left\{\begin{matrix}O_3\\ \ddot{F}l_3\end{matrix}\right. + 3\,\ddot{S}i\left\{\begin{matrix}O_2\\ \ddot{F}l_2\end{matrix}\right. \text{ und}$$

$$2\,\dot{R}\left\{\begin{matrix}O_3\\ \ddot{F}l_3\end{matrix}\right. + 3\,\ddot{S}i\left\{\begin{matrix}O_2\\ \ddot{F}l_2\end{matrix}\right.$$

umgestalten.

b) Heteromere Doppelsalze.

Die heteromeren Doppelsalze finden sich besonders unter den Silicaten ungemein häufig vor und spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Da bereits in besonderen Abhandlungen die Heteromerie der Feldspathe, Glimmer, Lepidolithe, Pyrophyllite, Margarite, Chlorite, Cordierite, Turmaline, Epidote und Skapolithe nachgewiesen wurde, so wird es hier genügen, auf jene Abhandlungen zu verweisen.

Zu 4. Verbindungen, welche $\dot{R}\ddot{C}l$, $\dot{R}\ddot{F}l$, $\dot{R}\ddot{C}$, $\dot{R}\ddot{S}$ oder deren basische Salze aufgenommen haben, ohne ihre Form zu ändern.

Als Beispiel können folgende Mineralien dienen:

Mikrolith $= \dot{R}\ddot{T}a$ (?) Fluochlor $= \dot{R}\,\dot{R}\ddot{F}l + x\,(\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{N}b\\ \ddot{T}i\end{matrix}\right)$

Chrysolith $= \dot{R}_2\ddot{S}i$ und Chondrodit $= \dot{M}g\dot{M}g\ddot{F}l + x\,(\dot{M}g_2\ddot{S}i)$

Labrador $= \dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_3$ und Porzellanspath $= Na\ddot{C}l + x\,(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_2)$

$(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$ und Sodalith $= Na\ddot{C}l + 3\,(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$

$(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$ und Nosean $= \dot{N}a\ddot{S} + 3\,(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$

$(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$ und Hauyn $= \dot{C}a\ddot{S} + 2\,(\dot{N}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i)$

Nephelin $= \dot{R}_4\ddot{S}i_3 + 2\ddot{A}l_2\ddot{S}i_3$ und Cancrinit $= 2\dot{C}a\ddot{C} + (\dot{R}_4\ddot{S}i_3 + 2\ddot{A}l_2\ddot{S}i_3)$

Hierher gehören wahrscheinlich auch noch Kupferglimmer und Kupferschaum und viele andere Mineralien.

Zu 5. Mineralien, welche im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden, gleiche Form haben.

Auf den Satz, dass Mineralien im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser verbunden häufig gleiche Form haben, wurde schon bei verschiedenen Gelegenheiten aufmerksam gemacht. Deshalb brauchen hier nur folgende Mineralien erwähnt zu werden:

Mikrolith und Hydrochlor,
Zirkon und Malakon,
Chrysolith und Villarsit,
Allanit und Orthit,
Cordierit und die wasserhaltigen Cordierite,
Lepolith und Lindsayit,
Mejonit und Edingtonit,
Leucit und Analcim u. s. w.

Doch kehren wir zu der Betrachtung der heteromeren Constitution der Pyroxene zurück.

Die Eigenthümlichkeiten der Mischung der Glieder dieser Familie bestehen, wie bereits erwähnt wurde, besonders darin, dass die Pyroxene häufig Thonerde aufnehmen, dass sie eine schwankende stöchiometrische Constitution besitzen und dass es wasserhaltige und wasserfreie Pyroxene giebt.

Das Auftreten von Thonerde in den Pyroxenen, also in Mineralien, die ursprünglich bloss einatomige Basen enthalten, hat die Chemiker schon vielfältig beschäftigt. Doch vereinigte man sich allmählich zu der Annahme, dass die Thonerde in diesen Mineralien Kieselsäure vertrete. Die Chemiker, welche in der Kieselsäure 3 Atome Sauerstoff annahmen, wurden dabei zu der Hypothese gezwungen, dass 2 Atome $\ddot{S}i$ durch 3 Atome $\ddot{A}l$ vertreten würden, während die andere Partei, welche die Kieselsäure nach der Formel $\dot{S}i$ zusammengesetzt betrachtet, den Vortheil hat, annehmen zu können, dass diese Vertretung Atom für Atom erfolgt.

Gegenwärtig ist die Vertretung der Kieselsäure durch Thonerde kein isolirtes Factum mehr, denn wir kennen bereits eine nicht unbeträchtliche Zahl heteromerer Säuren. Der Thonerde-Gehalt der Pyroxene beruht demnach ganz einfach auf dem ersten der oben aufgestellten Sätze: „Es giebt Säuren, die trotz verschiedener stöchiometrischer Constitution Verbindungen bilden, die gleiche Form haben, und die sich daher, ähnlich wie die isomorphen Säuren, in ihren Verbindungen gegenseitig ersetzen können."

Ebenso beruht die schwankende stöchiometrische Constitution der Pyroxene auf Heteromerie. Wir wollen vorerst wasserfreie und wasserhaltige Pyroxene unterscheiden.

Die Mischung der bisher untersuchten wasserfreien Pyroxene kann auf die primitiven heteromeren Moleküle:

$$\dot{R}_4\ddot{S}i \text{ und}$$
$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3$$

zurückgeführt werden. Man sieht, dass diese Moleküle verschiedene Sättigungsgrade einer salzähnlichen Verbindung sind und dass daher die schwankende Mischung der wasserfreien Pyroxene auf dem zweiten der oben aufgestellten Sätze beruht, nämlich: „Salzähnliche Verbindungen derselben oder isomorpher und heteromerer Säuren und Basen können trotz verschiedener Sättigungsgrade gleiche Form haben."

Ueber die wasserhaltigen Pyroxene haben die umfassenden Arbeiten Scheerer's kürzlich Licht verbreitet. Es hat mich sehr gefreut, dass die Resultate dieser mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen ganz im Einklange stehen mit meinen Ansichten über die Constitution heteromerer Mineral-Gruppen und dass sie daher als eine neue Bestätigung der Heteromerie betrachtet werden können.

Scheerer fand, dass alle von ihm untersuchten wasserhaltigen Pyroxene aus folgenden primitiven Molekülen bestanden:

$$a = \dot{R}_4\ddot{S}i_3$$
$$b = \dot{R}_3\ddot{S}i_2$$
$$c = 3R\ddot{S}i + 3\dot{H} \text{ und}$$
$$d = 2\dot{R}\ddot{S}i + 3\dot{H}$$

Nimmt man nur 2 Atome Sauerstoff in der Kieselsäure an, so gestalten sich diese Formeln wie folgt:

$$a = \dot{R}_8\ddot{S}i_9$$
$$b = \dot{R}\,\ddot{S}i$$
$$c = \dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}$$
$$d = \dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}$$

Was die Gleichheit der Form der Moleküle $\dot{R}_8\ddot{S}i_9$ und $\dot{R}\,\ddot{S}i$ mit der der Moleküle $\dot{R}_4\ddot{S}i_3$ und $\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ anbelangt, so beruht sie ebenfalls auf dem schon mehrfach erwähnten Satze, dass salzähnliche Verbindungen auch bei verschiedenen Sättigungsgraden gleiche Form haben können.

Der Wassergehalt der Pyroxene dagegen wird durch die Moleküle $\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 2\dot{H}$ und $\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + 3\dot{H}$ bewirkt. Diese sind

aber die Hydrate des uns schon bekannten und unter den wasserfreien Pyroxenen vorkommenden primitiven Moleküls $\dot{R}_2\ddot{S}i_3$. Der Wassergehalt der Pyroxene beruht demnach auf demselben Satze, wie der der Orthite, Cordierite, des Villarsits, Malakons, Analcims u. s. w., nämlich darauf: „Verbindungen haben sehr oft im wasserfreien Zustande oder mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigt dieselbe Form."

Wir haben uns jetzt noch mit der systematischen Eintheilung der so zahlreichen und verwickelten Familie der Pyroxene nach heteromeren Principien zu beschäftigen.

Die durch eigenthümliche Grundform characterisirte Familie der Pyroxene würde zuerst in 2 grosse Unterabtheilungen zerfallen, nämlich in:

A. Wasserfreie Pyroxene,
B. Wasserhaltige Pyroxene.

Die wasserfreien Pyroxene sind nach ihren verschiedenen Aggregat-Zuständen einzutheilen in:

A. Krystallisirte wasserfreie Pyroxene,
B. Asbestartige wasserfreie Pyroxene,
C. Dichte wasserfreie Pyroxene.

Die krystallisirten wasserfreien Pyroxene bestehen, je nachdem bei ihnen das Haupt-Prisma ∞P oder das stumpfere Prisma $\infty P2$ vorkommt, aus:

I. Augitischen wasserfreien Pyroxenen,
II. Amphibolischen wasserfreien Pyroxenen.

Die augitischen wasserfreien Pyroxene zerfallen nach ihrer verschiedenen Spaltbarkeit in:

1) Hypersthene,
2) Augite,
3) Salite,
4) Uralite.

Die amphibolischen wasserfreien Pyroxene dagegen enthalten nur die Gruppe:

1) Amphibol.

Vorstehende 5 Gruppen von wasserfreien Pyroxenen sind ausserdem, je nach der verschiedenen Natur ihrer Basen, in verschiedene Unterabtheilungen zu bringen, während jede einzelne Species durch ihre heteromere Formel characterisirt wird. Man sieht, dass die nach den Principien der Heteromie definirte

Species stets aus Individuen bestehen wird, die unter sich stöchiometrisch und krystallographisch gleich sein müssen. Leider wird es aber, bei einer so scharfen Begränzung der Species, schwer, sie zu erkennen. Die Feststellung des Begriffs einer Mineralspecies wird daher mehr einen theoretischen als practischen Werth haben.

Die wasserhaltigen Pyroxene können ganz ähnlich wie die wasserfreien eingetheilt werden. Auch sie zerfallen in:

I. Augitische wasserhaltige Pyroxene, mit dem Prisma ∞P und

II. Amphibolische wasserhaltige Pyroxene mit dem Prisma $\infty P2$.

Die augitischen wasserhaltigen Pyroxene bestehen nur aus der Gruppe:

1) Diallag.

Dieser aber kann nach seinen verschiedenen Aggregat-Zuständen in:

A. Krystallinischen Diallag,
B. Asbestartigen Diallag und
C. Dichten Diallag

eingetheilt werden. Zum dichten Diallag gehört der Nephrit und der Neolith.

Die amphibolischen wasserhaltigen Pyroxene zerfallen nach ihrer verschiedenen Spaltbarkeit in:

1) Anthophyllite und
2) Talke,

die hinwiederum in krystallinische, asbestartige und dichte Anthophyllite und Talke eingetheilt werden können.

Zu den krystallinischen Anthophylliten gehören ausser den gemeinen oder Talk-Eisen-Anthophylliten auch der Stellit, der als Talk-Kalk-Anthophyllit und der Pektolith, der als Kalk-Natron-Anthophyllit betrachtet werden kann.

Eben so ist der Krokydolith ein asbestartiger Eisen-Natron Anthophyllit.

In nachfolgendem Schema sind die Details der krystallographischen Verhältnisse, der Sauerstoff-Proportionen und der systematischen Eintheilung der Pyroxene enthalten. Dem krystallographischen Theile wurden grösstentheils die Angaben von Naumann zu Grunde gelegt.

Familie: Pyroxen.

Monoklinoedrisch.

C $72^0 - 75^0$; ∞P $86^0 - 87^0$; $\infty P2$ $124^0 - 126^0$.

Heterotom.

Heteromer.

A. Wasserfreie Pyroxene.

A. Krystallisirte wasserfreie Pyroxene.

I. Augitische wasserfreie Pyroxene mit ∞P.

1) Hypersthen.

∞P 87^0.

Spaltbar ∞P deutlich; orthodiagonal sehr vollkommen; klinodiagonal undeutlich.

H. 6. G. 3,3—3,4.

Heteromer.

$$\left.\begin{matrix}(a) = \dot{R}_4(\ddot{S}i_3) \\ (b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3)\end{matrix}\right\} (\ddot{S}i) = \begin{cases}\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{cases}$$

a) Eisen-Hypersthen oder Paulit.

$(\dot{R} < \dot{M}g, \dot{F}e)$.

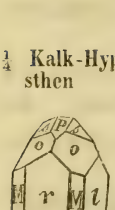
		Berechnet. $\dot{R}$	Berechnet. $\ddot{S}i+\ddot{A}l$	Gefunden. $\dot{R}$	Gefunden. $\ddot{S}i+\ddot{A}l$	
$\frac{1}{6}$ Paulit	(6a+b)	1	1,61	1	1,60	Paulit, Paulsinsel. Muir.
$\frac{2}{3}$ do.	(3a+2b)	1	1,87	1	1,89	Hypersthen, Küste Labrador. Damour.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+$1\frac{1}{2}$b)	1	2,14	1	2,15	do. Insel Sky. Muir.

b) Kalk-Hypersthen.

$(\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a)$.

		Berechnet. $\dot{R}$	Berechnet. $\ddot{S}i+\ddot{A}l$	Gefunden. $\dot{R}$	Gefunden. $\ddot{S}i+\ddot{A}l$	
$\frac{1}{4}$ Kalk-Hypersthen	(4a+b)	1	1,66	1	1,66	Kalk-Hypersthen aus Gabbro, Gross-Arl. v. Kobell.

2) Augit.



C 74^0; ∞P (M) $87^0 6'$; P (s) $20^0 39'$; $-P$ (u) $131^0 29'$; $2P$ (o) $96^0 37'$; $P\infty$ (P) 74^0; OP (t); $\infty P\infty$ (r) $(\infty P\infty)$ (l)

Spaltbar ∞P vollkommen; orthodiagonal und klinodiagonal unvollkommen.

Heteromer.

$$\left.\begin{matrix}(a) = \dot{R}_4(\ddot{S}i_3) \\ (b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3)\end{matrix}\right\} (\ddot{S}i) = \begin{cases}\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{cases}$$

a) Mangan-Augit (Rhodonit).

($\dot{R} < \dot{Mn}$.)

H 5—5,5. G. 3,5—3,6.

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	
$\frac{2}{3}$ Rhodonit	(3a+2b)	1	1,87	1	1,90	Kieselmangan, Algier. Ebelmen.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,97	do. St. Marcell. Ebelmen.
do. do.	—	1	2,0	1	2,09	do. Langbanshyttan. Berzelius.

b) Mangan-Zink-Augit oder Fowlerit-

($\dot{R} < \dot{Mn}, \dot{Zn}$)

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	
$\frac{2}{3}$ Fowlerit	(3a+2b)	1	1,87	1	1,90	Fowlerit, Franklin, N.-Yersey. Rammelsberg.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,96	do. Stirling, N.-Yersey. Hermann.

c) Mangan-Zink-Eisen-Kalk-Augit oder Ieffersonit.

($\dot{R} < \dot{Mn}, \dot{Zn}, \dot{Fe}, \dot{Ca}$)

G. 3,31.

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	
$1\frac{1}{2}$ Ieffersonit	(a+$1\frac{1}{2}$b)	1	2,14	1	2,12	Ieffersonit, Stirling, N.-Yersey. Hermann.

u) *Eisen-Talk-Augit oder Hedenbergit.*

($\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Mg}$)

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	
Einfach Hedenbergit.	(a+b)	1	2,0	1	1,97	Hedenbergit, Tunaberg. H. Rose,
do.	—	1	—	1	1,98	do. Arendal. Wolf.
$1\frac{1}{3}$ do.	(a+$1\frac{1}{3}$b)	1	2,10	1	2,10	do. Champlain-See. Seybert.
do.	—	1	—	1	2,11	do. Dageröe, Finnland. Berzelius.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,26	do. Insel Pico. Hochstetter.
do.	—	1	—	1	2,28	do. Taberg. H. Rose.

c) Eisen-Kalk-Talk-Augit oder gem. Augit (Breislakit).

($\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mg}$)

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\ddot{Al}$	
Einfach Augit	(a+b)	1	2,0	1	1,98	Augit aus Porphyr, Zigolon-Berg. Kudernatsch.
do.	(a+b)	1	2,00	1	2,04	Augit, Ternuay, Vogesen. Delesse.

		Berechnet.		Gefunden.		
		Ṙ	S̈i+Ä̈l	Ṙ	S̈i+Ä̈l	
Einfach Augit	—	—	—	1	2,06	Augit, Lava, Vesuv. Kudernatsch.
$1\frac{1}{3}$ Augit	(a+$1\frac{1}{3}$b)	1	2,10	1	2,08	do. Björmgresweden, Dallkarlien. H. Rose.
do.	—	—	—	1	2,10	do. do.
do.	—	—	—	1	2,10	do. Aetna. Kudernatsch.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+$1\frac{1}{2}$b)	1	2,14	1	2,13	do. aus der Rhön. Kudernatsch.
do.	—	—	—	1	2,15	do. Gillenfelder Maar, Eifel, Kudernatsch.
4fach do.	(a+4b)	1	2,50	1	2,48	Brauner Augit, Pargas. Nordenskiöld.

f) Kalk-Talk-Augit oder Diopsid.

(Baikalit, Fassait, Pyrgom).

($\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a$)

		Berechnet.		Gefunden.		
		Ṙ	S̈t+Ä̈l	Ṙ	S̈i+Ä̈l	
$\frac{2}{5}$ Diopsid.	(3a+2b)	1	1,87	1	1,88	Weisser Diopsid, Achmatawsk. Hermann.
do.	—	—	—	1	1,90	Fassait, Fassathal. Wackenroder.
do.	—	—	—	1	1,91	Weisser Diopsid, Orzijerofi. H. Rose.
do.	—	—	—	1	1,91	Augit, Langbanshyttan. Reuterskiöld.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	1,95	Diopsid, Tammara, Finnland. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	1,97	do. Langbanshyttan. Hisinger.
do.	—	—	—	1	1,99	do. Reichenstein. Scheerer.
do.	—	—	—	1	2,00	do. Brasilien. Kussin.
do.	—	—	—	1	2,04	do. Langbanshyttan. H. Rose.
$1\frac{1}{3}$ do.	(a+$1\frac{1}{3}$b)	1	2,10	1	2,12	Bläulich-grüner Diopsid. Pargas. Nordenskiöld.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,26	Diopsid. Neussa-Alpe. Laugier.
do.	—	—	—	1	2,27	Weisser Diopsid, Tjötten. Trolle-Wachtmeister.

3) Salit (Malakolith).

Form wie Augit.

Spaltbar ∞P (M) deutlich; P∞ (P) vollkommen bis blättrig.

Heteromer:

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_4(\ddot{S}i_3)\\(b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3)\end{array}\right\}\ (\ddot{S}i = \left\{\begin{array}{l}\ddot{S}i\\\ddot{A}l\end{array}\right.$$

($\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a$)

Berechnet. Gefunden.

		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	
Einfach Salit.	(a+b)	1	2,0	1	2,02	Salit, Sola. H. Rose.

4) Uralit.

Form wie Augit.

Gew. Comb. ∞P. P. ∞P∞. (∞P∞).

Spaltbar ∞P2 (m).

Heteromer.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_4(\ddot{Si}_3)\\(b) = \dot{R}_2(\ddot{Si}_3)\end{array}\right\}(\ddot{Si}) = \left\{\begin{array}{l}\ddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{array}\right.$$

$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$

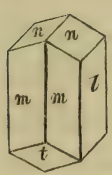
Berechnet. Gefunden.

		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	
3fach Uralit.	(a+3b)	1	2,40	1	2,36	Uralit, Baltjam-See, Ural. Kudernatsch.

II. Amphibolische wasserfreie Pyroxene

mit ∞P2 (m).

1) Amphibol.



C 75°10′; OP(t); (∞P∞(l); ∞P2(m) 124°30′; P2(n) 148°30′.

Spaltbar ∞P2(m) sehr vollkommen; orthodiagonal und klinodiagonal sehr unvollkommen.

H 5—6. G. 2.9—3,4.

Heteromer.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_4(\ddot{Si}_3)\\(b) = \dot{R}_2(\ddot{Si}_3)\end{array}\right\}(\ddot{Si}) = \left\{\begin{array}{l}\ddot{Si}\\ \dddot{Al}\end{array}\right.$$

a) Mangan-Amphibol.

$(\dot{R} < \dot{Mn})$

Berechnet. Gefunden.

		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	
1½Mangan-Amphibol	(a+1½b)	1	2,14	1	2,14	Mangan-Amphibol, Commington, N.-O. Hermann.

b) Eisen-Natron-Amphibol oder Arfvedsonit (Aegyrin).

$(\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Na})$

Berechnet. Gefunden.

		$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	$\dot{R}$	$\ddot{Si}+\dddot{Al}$	
1⅓ Arfvedsonit	(a+1⅓b)	1	2,10	1	2,11	Aegyrin, Brevig. Plantamour.
4fach do.	(a+4b)	1	2,40	1	2,43	Arfvedsonit, Grönland. v. Kobell.

c) Eisen-Kalk-Talk-Amphibol oder Hornblende.
(Carinthin, Pargasit, Kalamit, basaltische Hornblende, gem. Hornblende).

$(\dot{R} < \dot{Fe}, \dot{Ca}, \dot{Mg})$

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\dot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{Si}+\ddot{Al}$	
$\frac{1}{3}$ Hornblende	(3a+b)	1	1,71	1	1,73	Carinthin, Saualpe, Clausbruch.
Einfach do.	(a+b)	1	2,0	1	2,04	Paragasit, Pargas. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,05	Hornblende aus Diorit, Kaltajaewa, Ural. Henry.
do.	—	—	—	1	2,05	do. Cernosin, Böhmen. Göschen.
$1\frac{1}{3}$ do.	(a+$1\frac{1}{3}$b)	1	2,10	1	2,08	do. Slettmyran, Fahlun. Hisinger.
$1\frac{1}{2}$ do.	(a+$1\frac{1}{2}$b)	1	2,14	1	2,13	do. Zsidowacz, Ungarn. Kussin.
do.	—	—	—	1	2,15	Basaltische Hornblende, Vogelsberg. Bonsdorf.
$1\frac{2}{3}$ do.	(a+$1\frac{2}{3}$b)	1	2,18	1	2,16	Hornblende, Kienrudgrube. Kongsberg. Kudernatsch.
do.	—	—	—	1	2,19	do. Nordmark. Bonsdorf.
2fach do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,24	do. Kimito. Moberg.
do.	—	—	—	1	2,24	do. Lindbo. Hisinger.
do.	—	—	—	1	2,25	BasaltischeHornblende,Bilin. Hermann.
do.	—	—	—	1	2,26	Hornblende aus Gabbro. Veltlin. Kudernatsch.
3fach do.	(a+3b)	1	2,40	1	2,36	do. aus Gneiss. Helsingfors. Pipping.
do.	—	—	—	1	2,38	do. Nora, Westmannland. Klaproth.
do.	—	—	—	1	2,39	do. Haavi,Fiellefield.Suckow.
9fach do.	(a+9b)	1	2,62	1	2,68	do. Garpenberg. Hisinger.

e) Kalk-Talk-Amphibol oder Grammatit.
(Strahlstein, Tremolit.)

$(\dot{R} < \dot{Mg}, \dot{Ca})$

		Berechnet.		Gefunden.		
		$\dot{R}$	$\dot{Si}+\ddot{Al}$	$\dot{R}$	$\dot{Si}+\ddot{Al}$	
2fach Grammatit	(a+2b)	1	2,25	1	2,21	Strahlstein, Pennsylvanien. Seybert.
do.	—	—	—	1	2,23	Grammatit, Gulsjöe. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,23	do. Cziklowa. Beudant.
$2\frac{1}{2}$fach do.	(a+$2\frac{1}{2}$b)	1	2,33	1	2,28	Tremolit, St. Gotthardt. Damour.
do.	—	—	—	1	2,31	do. do. Scheerer.
do.	—	—	—	1	2,32	Grammatit, Fahlun. Bonsdorf.
do.	—	—	—	1	2,33	do, Äcker, Bonsdorf,
do.	—	—	—	1	2,34	do, Taberg, Bonsdorf,

B. Asbestartige wasserfreie Pyroxene oder gemeine Asbeste.

Parallel- auch untereinanderlaufend-fasrige Structur.

Heteromer.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_4(\ddot{S}i_3)\\(b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3)\end{array}\right\}(\ddot{S}i) = \left\{\begin{array}{l}\ddot{S}i\\\ddot{A}l\end{array}\right.$$

a) Eisen-Asbest.

$(\dot{R} < \dot{F}e)$

G. 3,71.

			Berechnet. $\dot{R}$	Berechnet. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	Gefunden. $\dot{R}$	Gefunden. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	
$\frac{2}{3}$	Eisen-Asbest	(3a+2b)	1	1,87	1	1,90	Eisen-Asbest, Fundort (?) Gruner.

b) Eisen-Talk-Asbest.

$(\dot{R} < \dot{F}e, \dot{M}g)$

			Berechnet. $\dot{R}$	Berechnet. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	Gefunden. $\dot{R}$	Gefunden. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	
$\frac{1}{4}$	Eis.-Talk-Asb.	(4a+b)	1	1,66	1	1,66	Asbest, Pitkäranda, Hess.
$1\frac{1}{3}$	do.	(a+$1\frac{1}{3}$b)	1	2,10	1	2,08	do. Koruk, Grönland. Lappe.
$1\frac{2}{3}$	do.	(a+$1\frac{2}{3}$b)	1	2,18	1	2,19	do. aus Serpentin, Tschossewaja, Ural. Heinze.

c) Talk-Kalk-Asbest oder Kymatin.

$(\dot{R} < \dot{M}g.\ \dot{C}a)$

			Berechnet. $\dot{R}$	Berechnet. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	Gefunden. $\dot{R}$	Gefunden. $\dot{S}i+\ddot{A}l$	
Einf.	Kymatin	(a+b)	1	2,0	1	2,03	Asbest, Zillerthal. Meizendorf.
$1\frac{2}{3}$	do.	(a+$1\frac{2}{3}$b)	1	2,18	1	2,19	do. Tarantaise. Bonsdorf.
2fach	do.	(a+2b)	1	2,25	1	2,22	Kymatin, Kuhnsdorf, Voigtland. Rammelsberg.

B. Wasserhaltige Pyroxene.

I. Augitische wasserhaltige Pyroxene

mit ∞P.

1) Diallag.

Heteromer.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}(\ddot{S}i)\\(b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3) + 3\dot{H}\end{array}\right\}(\ddot{S}i) = \left\{\begin{array}{l}\ddot{S}i\\\ddot{A}l\end{array}\right.$$

A. Krystallisirte Diallage.

Monoklinoëdrisch.

C 72° ungefähr; ∞P 86° ungefähr (Mohs).

Spaltbar orthodiagonal höchst vollkommen, klinodiagonal und ∞P undeutlich.

H. 4—5. G. 3—3,5.

a) Eisen-Talk-Diallag oder Bronzit.

($\dot{R} < \dot{M}g, \dot{F}e$)

		Berechnet.				Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{2\frac{1}{4}}$ Bronzit	(24a+b)	1	2,07	0,11	1	2,01	0,10	Bronzit, Ultenthal. Regnault.
$\frac{1}{28}$ do.	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	1,98	0,14	do. Gulsen. Regnault.

b) Kalk-Talk-Diallag.

($\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a$)

		Berechnet.				Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{24}$ Kalk-Talk-Diallag	(24a+b)	1	2,07	0,11	1	2,11	0,11	Diallag, Prato bei Florenz. Köhler.
$\frac{1}{19}$ do.	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,10	6,14	do. Salzburg. Köhler.
$\frac{1}{12}$ do.	(12a+b)	1	2,14	0,21	1	2,01(?)	0,21	do. Traunstein. Regnault.
$\frac{1}{5}$ do.	(5a+b)	1	2,28	0,42	1	2,27	0,46	Stellit (?) Forth und Clyde-Kanae. Thomson.

c) Talk-Diallag.

($\dot{R} < \dot{M}g$)

		Berechnet.				Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{5}$ Talk - Diallag	(5a+b)	1	2,28	0,42	1	2,28	0,43	Talk-Diallag, Presnitz, Böhmen. Scheerer.
$\frac{1}{4}$ do.	(4a+b)	1	2,33	0,50	1	2,34	0,52	do. Gastein. Scheerer.

A. Asbestartiger Diallag.

Fasrige Structur.

a) Asbestartiger Kalk-Talk-Diallag.

($\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a$)

		Berechnet.				Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{18}$ Kalk-Talk-Diallag Asbest	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,07	0,13	Asbestartiger Diallag, Reichenstein. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,14	0,15	do. Tyrol. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,13	0,15	Bergkork, Tyrol. Scheerer.

C. Dichter Diallag.

Dicht.

a) Dichter Kalk-Talk-Diallag oder Nephrit.

$(\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a)$

			Berechnet.			Gefunden.			
			$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{18}$	Nephrit	(18a+b)	1	2,10	0,15	1	2,10	0,15	Nephrit, Türkei. Scheerer.
	do.	—	—	—	—	1	2,14	0,15	do. Neuseeland, Scheerer,

b) Dichter Talk-Diallag oder Neolith.

$(\dot{R} < \dot{M}g)$

			Berechnet.			Gefunden.			
			$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{12}$	Neolith	(12a+b)	1	2,14	0,21	1	2,11	0,21	Dichter Talk - Diallag, Kl.-Bernhardt. Berthier.
$\frac{1}{9}$	do.	(9a+b)	1	2,18	0,27	1	2,16	0,26	Lichter Neolith, Arendal. Scheerer.
$\frac{2}{9}$	do.	(9a+2 b)	1	2,30	0,46	1	2,27	0,45	Dunkler do. Arendal. Scheerer.
	—	—	—	—	—	1	2,30	0,45	Neolith. Eisenach. Scheerer.
$\frac{1}{2}$	do.	(2a+b)	1	2,50	0,75	1	2,40	0,82	Spadait, Capo di Bove. v. Kobell.

II. Amphibolische wasserhaltige Pyroxene mit $\infty P2$.

1) Anthophyllite.

A. Krystallinische Anthophyllite.

$\infty P2$(m) 125°36′ (Scheerer).

Spaltbar $\infty P2$ deutlich; orthodiagonal sehr vollkommen bis blättrig; klinodiagonal unvollkommen.

Heteromer.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_8(\ddot{S}i_9) \\ (b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3) + 2\,\dot{H}\end{array}\right\} (\ddot{S}i) = \begin{cases}\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{cases}$$

a) Eisen-Talk-Anthophyllit.

$(\dot{R} < \dot{M}g, \dot{F}e)$

			Berechnet.			Gefunden.			
			$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$\frac{1}{2}$	Anthophyllit	(2a+b)	1	2,33	0,11	1	2,23	0,11	Anthophyllit, Kongsberg. Vopelius.

b) Kalk-Talk-Anthophyllit oder Stellit.

$(\dot{R} < \dot{M}g, \dot{C}a)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
Einfach Stellit	(a+b)	1	0,20	0,20	1	2,31	0,22	Stellit, Bergen-Hill. N.-Yersey. Beck.
do.	—	—	—	—	1	2,38	0,24	Anthophyllit (?) Perth. Thomson.
do.	—	—	—	—	1	2,38	0,24	do. Reichenstein. Scheerer.

c) Kalk-Natron-Anthophyllit oder Pektolith.

$(\dot{R} < \dot{C}a, \dot{N}a)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
Einfach Pektolith	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,24	0,28(?)	Pektolith, Monte-Baldo. v. Kobell.
do.	—	—	—	—	1	2,51	0,22	do. Bergen-Hill, N.-Yersey. Whitney.
do.	—	—	—	—	1	2,72(?)	0,22	do. Isle Royal, Obersee. Whitney.

B. Asbestartige Anthophyllite.

Fasrig.

a) Asbestartiger Eisen-Natron-Anthophyllit oder Krokydolith.

$(\dot{R} < \dot{F}e, \dot{N}a)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{A}l$	$\dot{H}$	
$1\frac{1}{2}$ Krokydolith	$(a+1\frac{1}{2}b)$	1	2,45	0,27	1	2,42	0,25	Krokydolith, Oranje River, Afrika. Klaproth.
2fach do.	(a+2b)	1	2,50	0,33	1	2,59	0,34	do. Stromeyer (a).
3fach do.	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,57	0,48	do. Stromeyer (b).

2) Talk.

$$\left.\begin{array}{l}(a) = \dot{R}_8(\ddot{S}i_9) \\ (b) = \dot{R}_2(\ddot{S}i_3)+2\dot{H}\end{array}\right\} (\ddot{S}i) = \begin{cases}\ddot{S}i \\ \ddot{A}l\end{cases}$$

A. Krystallinischer Talk.

$\infty P2(m)$ 105°50′ (Scheerer),

Spaltbar orthodiagonal (?) höchst vollkommen bis blättrig; Spuren nach anderen Richtungen.

H. 1. G. 2,56—2,75.

a) Gemeiner Talk.

$(\dot{R} < \dot{M}g)$

		Berechnet.			Gefunden.			
		Ṙ	Si+Äl	Ḣ	Ṙ	Si+Äl	Ḣ	
A-Talk	(a)	1	2,25	—	1	2,27	—	Talk, Chamounithal. Marignac.
¼ do.	(4a+b)	1	2,29	0,06	1	2,30	0,06	do. Raschkina, Ural. Hermann.
Einfach do.	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,44	0,21	do. strahliger, St. Gotthardt. Scheerer.
1½ do.	(a+1½b)	1	2,45	0,27	1	2,49	0,26	do. gemeiner, Rhode Island. Delesse.
2fach do.	(a+2b)	1	2,50	0,33	1	2,51	0,32	do. Tyrol. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,52	0,34	do. YttreSogn. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,54	0,35	do. Röraas. Scheerer.
do.	—	1	2,50	0,33	1	2,48	0,35	Talk, Roubjerg. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,48	0,36	do. Tyrol Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,51	6,33	do. Wallis. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,50	0,33	do. Mautern. Scheerer.
do.	—	—	—	—	1	2,50	0,34	do. St. Gotthardt. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,51	0,33	do. Fenestrelles. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,51	0,32	do. Glocknitz. Scheerer.
3fach do,	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,55	0,44	do. Fahlun. Scheerer.

B. Asbestartiger Talk.

Fasrig.

a) Talk-Asbest.

(Ṙ < Ṁg)

		Berechnet.			Gefunden.			
		Ṙ	Si+Äl	Ḣ	Ṙ	Si+Äl	Ḣ	
Einfach Talk-Asbest	(a+b)	1	2,40	0,20	1	2,39	0,19	Talk-Asbest. St. Gotthardt. Scheerer.

C. Dichter Talk oder Speckstein.

(Meerschaum, Topfstein).

(Dicht).

a) Talk-Speckstein.

(Ṙ < Ṁg)

		Berechnet.			Gefunden.			
		Ṙ	Si+Äl	Ḣ	Ṙ	Si+Äl	Ḣ	
2fach Speckstein	(a+2b)	1	2,50	0,33	1	2,51	0,33	Speckstein, China. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,52	0,33	do. Wunsiedel. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,53	0,34	do. Parma. Scheerer.
3fach do,	(a+3b)	1	2,57	0,42	1	2,53	0,41	Topfstein, Zöblitz. Scheerer.
12fach do,	(a+12b)	1	2,81	0,75	1	2,84	0,77	Meerschaum, Türkei. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,84	0,77	do. Griechenland. Scheerer.
do,	—	—	—	—	1	2,94	0,79	do. Fundort (?). Scheerer.

XXXI

Ueber die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen.

Von

Ebelmen und ***Salvétat.***

(Im Auszuge aus *Ann. de chim. et de phys. XXXV*, 312.)

Zweite Abhandlung

Im ersten Theile dieser Abhandlung*) haben die Verfasser die Resultate der Untersuchung über die zur Bereitung des Porzellans von den Chinesen angewendeten Stoffe veröffentlicht; in diesem zweiten Theile folgen die Resultate ihrer Versuche über die zur Verzierung dienenden Substanzen.

In Europa bedient man sich zur Verzierung des Porzellans verschiedener Verfahren; entweder wendet man verschieden gefärbte Massen an, oder mischt den färbenden Stoff mit der Glasur, oder trägt die Farben auf die Oberfläche des weissen Porzellans auf. Die beiden ersten Methoden erfordern einen Temperaturgrad, der eben so hoch ist, wie der zum Porzellanbrennen selbst erforderliche *(Scharffeuerfarben-coleurs de grand feu.)* Malt man aber auf die Oberfläche des Porzellans, so wendet man Farben an, die zu ihrer Verglasung eine weniger hohe Temperatur verlangen; diese Farben nennt man *Muffelfarben.*

Die Farben, deren sich die Chinesen bedienen, lassen sich mit den europäischen *Scharffeuerfarben* und *Muffelfarben* vergleichen. Unter den erstern befinden sich nur einige, welche auf europäischem Porzellan noch nicht hervorgebracht werden konnten, vorzüglich eine hell bläulich grüne Farbe (céladon), die bald ins Orange, bald ins Violette ziehenden rothen durch Kupferoxyd hervorgebrachten Gründe, das Türkis-Blau, ein Violett; sie zeichnen sich alle durch grosse Zartheit, oder grossen Glanz aus, so dass es von grösstem Interesse wäre, sie nachahmen zu können.

---

*) D. Journ. 52, 487.

Die Verfasser behandeln hier nur die Muffelfarben. Das zur Untersuchung verwendete Material ist theils der Sammlung des Pater Ly, theils der Sammlung der *Ecole de Mines*, und dem *Musée ceramique* entnommen; diese Farben werden insbesondere in King-te-tching angewandt. Ferner benutzten sie die zu Canton gebräuchlichen Farben, die theils durch Hrn. Itier, theils durch den brittischen Gesandten in Shang-Haï, Hrn. Rutherford-Alcock gesammelt waren.

Die von Itier eingesandten Farben von Canton sind von dem Tische eines chinesischen Malers, der eben mit Malen beschäftigt war, genommen; ihre Aechtheit ist demnach verbürgt. Die von Rutherford-Alcock dem Musée ceramique zu Sèvres geschenkten Farben scheinen derselben Art zu sein, wie die, welche im Krystallpalast ausgestellt waren.

In Europa und namentlich in Sèvres mischt man die färbenden Metalloxyde mit einem Flusse, dessen Zusammensetzung sich je nach der Natur der Farbe ändert. Der am häufigsten angewendete Fluss ist der *Graufluss (fondant aux gris)*, der für Grau, Schwarz, Roth, Blau und Gelb dient und durch Zusammenschmelzen von

Mennige	6 Th.
Quarzsand	2 „
Geschmolzener Borax	1 „

erhalten wird.

Die Farben werden meist so erhalten, dass man 3 Theile Fluss auf 1 Theil Metalloxyd nimmt, so dass sie im Allgemeinen folgende Zusammensetzung haben:

Kieselsäure	16,7
Bleioxyd	50,0
Borax	8,3
Färbendes Oxyd	25,0
	100,0

Die Mischung der Oxyde mit dem Flusse wird nun vor der Anwendung entweder geschmolzen oder gefrittet, oder die Oxyde werden mit dem Flusse einfach gemischt. Wenn die Farbe durch eine Verbindung des Oxydes mit dem Flusse erzeugt werden soll, so müssen beide vor der Anwendung geschmolzen werden, damit sie den zum Gebrauche geeigneten Farbenton habe. Ist aber die Farbe dem Oxyde selbst eigenthümlich, so darf man dieses vorher nicht mit dem Flusse schmelzen, weil sie dadurch

beträchtlich verändert würde; zu dieser Art von Farben gehört das Eisenoxyd in seinen Nüancen. Alle Farben müssen aber beim Brennen gleichzeitig schmelzen und einen glatten, gleichförmigen Ueberzug bilden: diese Bedingung ist unerlässlich. —

Die chinesischen Malereien erfüllen nun keineswegs diese Bedingungen der Gleichförmigkeit in der Dicke und in den Farben; die einen sind glänzend, vollkommen geschmolzen und in einer solchen Dicke aufgetragen, dass sie auf der Oberfläche hervorragen, wie z. B. die rothen, blauen, grünen und gelben; andre, wie das Eisenroth und Schwarz, erscheinen fast immer trübe oder sind nur an schwachen Stellen wenig verglast und immer schwächer als jene aufgetragen.

Die chinesischen Malereien haben übrigens einen von den unsrigen ganz verschiedenen Charakter; weder die Figuren noch andre Gegenstände sind modellirt, sondern rothe oder schwarze Züge bilden alle Contouren; die Farben stufen sich nicht ab. Sie werden in gleichförmigen Schichten aufgetragen und auf diese entweder dieselbe oder andere Farben oder Metalle aufgesetzt. Die Mischung auf der Palette scheint bei den Chinesen nicht in Gebrauch zu sein. Ihre Gemälde, genauer betrachtet, erinnern vielmehr an die Mosaikarbeiten.

Schon bei Betrachtung der Dicke der Farben und ihrer geringen Intensität konnte man auf den Schluss geführt werden, dass sie eine viel geringere Menge färbender Substanzen enthalten, als unsre Farben. Sie sind, wie auch die Versuche der Verfasser bestätigen, *emailartig*.

Die chinesischen Namen oder sonstige Bezeichnungen, welche den angewandten Proben beigegeben waren, sind von Stanislas Julien übersetzt worden. Die Farben sind entweder mechanisch zur Anwendung noch gar nicht verarbeitet, sie bilden mehr oder weniger grosse Fragmente und sind mit dem generellen Namen *Seng* bezeichnet; oder sie sind pulverisirt und zur Malerei vollständig vorbereitet; diese führen den Namen *Si*.

1. Ueber einige Rohstoffe und isolirte Oxyde.

Sy-chy-mo d. i. feines Steinpulver. — Dies ist ein kieselsäurehaltiges Pulver, amorph, grau, sich weiss brennend. Mit der Loupe bemerkt man einige Glimmerblättchen darin. Vor dem Löthrohre unschmelzbar. Es zeigt alle Eigenschaften wie

Kieselsand, dessen wir uns zur Erzeugung von Krystallglas und Glasflüssen bedienen. Die Analyse gab:

Glühverlust	0,40
Thonerde	0,15
Eisenoxyd	0,45
Kalk u. Magnesia	Spuren.
Kieselsäure	98,70
	99,70.

Den Sy-chy-mo benutzen die Chinesen wahrscheinlich zur Erzeugung ihrer gefärbten Emails. Nach Pater Ly sollen sie damit die schon zubereiteten Farben härten, wenn sie zu leicht flüssig sind.

Yuen-feng, d. i. Bleimehl. Vier verschiedene Proben dieses Stoffes haben sich durch die Analyse als Bleiweiss erwiesen. Dies Bleiweiss löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure unter Zurücklassung einiger Flocken Kieselsäure; es enthält nur Spuren von Kupferoxyd und keine Spur Essigsäure.

Fan-hong. Ist ein rothes, an den Fingern haftendes, leichtes, in siedender Salzsäure und Schwefelsäure lösliches Pulver, von Salpetersäure sehr schwer angreifbar. Die Verfasser analysirten zwei verschiedene Sorten, a) aus der Sammlung der *Ecole des Mines,* b) aus der Sammlung des *Musée ceramique,* deren Zusammensetzung war:

	a.	b.
Feuchtigkeit	1,00	1,20
Kieselsäure	3,90	3,12
Thonerde	Spuren	3,00
Eisenoxyd	95,00	92,14
Kalk	Spuren	Spuren.
Magnesia	Spuren	—
Verlust	0,10	0,14
	100,00	100,00.

Die Chinesen scheinen dieses Eisenoxyd durch Glühen natürlich abgesetzter gelber Ockerarten zu bereiten; doch ist dies nicht mit Sicherheit zu bestimmen, da nach Angaben von Pater d'Entrecolles den Chinesen der Vitriol, welchen sie *Tsao-fan* nennen, und auch der feste Rückstand bei seiner Destillation genau bekannt ist. Sie benutzen diese Farbe mit Bleiweiss oder Bleisilikat gemischt zur Erzeugung verschiedener Arten von Roth.

Thsing-hoa-liao. Es giebt davon verschiedene Sorten. Alle diese sind dasselbe Material in verschiedenem Zustande der Zubereitung; die eine ist das Rohmaterial, so wie es aus der Grube

kommt, andere sind dasselbe, nur mehr oder weniger fein gepulvert.

Pater Ly hatte dasselbe Material unter dem Namen *Chinglan*, d. i. Dunkelblau, eingesandt.

Das rohe Material bildet unregelmässige, cavernose Fragmente, ist dunkelbraun, ins Grünliche, giebt ein bräunliches, an den Fingern haftendes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Wasser und wird nach längerem Glühen mehr grün; der Glühverlust beträgt 20,0 p. C. Es enthält Mangan- und Kobaltoxyd, aber diese Oxyde bilden nicht die ganze Masse der Stücke. Salzsäure lässt ein Thonerdesilikat zurück, das ungefähr 40,0 p. C. der Masse ausmacht. Die Lösung in Salzsäure erfolgt unter Chlorentwicklung und enthält die Metalle gelöst. Die Analyse des rohen, a, und des gepulverten Minerals, b, hat gegeben:

	a.	b.
Glühverlust (Wasser und Sauerstoff)	20,00	4,00
Kieselsäure, unlöslicher Rückstand	37,46	27,00
Kupferoxyd	0,44	2,00
Thonerde	4,75	
Manganoxyd	27,50	65,00
Kobaltoxyd	5,50	
Eisenoxyd	1,65	
Kalk	0,60	1,00
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Arsenige Säure	Spuren.	1,00
Nickeloxyd, Schwefel	Spuren.	„
	97,90.	100,00.

Vor dem Löthrohre giebt das Pulver mit Borax eine rosenrothe, schwach blaugefärbte Perle. Auf einem Stück Porzellan von Sèvres mit dem Pinsel aufgetragen, dann glasirt und im Scharffeuer gebrannt, gab dieser Körper dünn aufgetragen Blau, stärker aufgetragen Grau-Blau. Die Chinesen bedienen sich dieses Körpers zur Erzeugung der blauen Malereien unter der Glasur; oder auch, ist das Material an Kobaltoxyd reich genug, zur Bereitung der blauen Muffelfarben und selbst zur Bereitung des Schwarz.

Alle Proben stammen aus der Provinz Yun-Nan, wo man das Erz auf dem Gipfel eines Berges gräbt. Vor der Anwendung wird es zerkleinert und geröstet.

2. *Die rohen und präparirten Farben.*

Die Sammlung der Farben, welche die Verfasser untersuchten, enthält fast immer das rohe Material, und dasselbe mecha-

nisch zubereitet und zum Malen fertig neben einander. Bei der mechanischen Zubereitung fügt man, indem man sie zerreibt, gleich den Yuen-feng hinzu, wenn die Farbe leichtflüssig werden soll, oder den *Sy-chy-mo*, wenn man sie strengflüssig machen will. Im ersten Falle muss die rohe Farbe dieselbe Zusammensetzung haben, wie die präparirte, im zweiten Falle eine Verschiedenheit stattfinden.

Die rohen Farben sind im Allgemeinen unregelmässige, glasige Stücke, bald durchscheinend, bald undurchsichtig; sie haben alle dieselbe Farbe, wenn die Farbe einfach ist, und verschiedene Färbungen, wenn sie aus zwei oder mehreren Farben gemischt sind. Die Verhältnisse, in welchen man den *Yuen-feng* den Farben, die diesen Zusatz bedürfen, hinzusetzt, sind verschieden, selbst für ein und dieselbe Farbe. Es ist dies auch in einem Lande nicht anders möglich, in welchem das Rohmaterial aus sehr entlegenen Distrikten kommt, wo die Farben nicht von demselben Fabrikanten zubereitet werden und die Temperatur des Brennens der Malereien ganz von der Willkür des Malers abhängt. —

Die chinesischen Farben haben folgende gemeinsame Eigenschaften. In kalten Säuren lösen sie sich langsam, in heissen leicht auf. Die Lösungen enthalten: Bleioxyd, Alkalien und das färbende Oxyd. Dabei scheidet sich Kieselsäure aus, die mit Chlorblei gemischt ist, wenn Salzsäure zur Lösung angewendet wurde. Die Leichtigkeit der Zersetzung hängt von der Natur des färbenden Stoffes ab.

An feuchter Luft überziehen sie sich in gepulvertem Zustande mit kohlensaurem Bleioxyd, das man durch verdünnte Salpetersäure hinwegnehmen kann. Frisch zerriebene Stücke mit kalter, verdünnter Salpetersäure behandelt, zeigen kein Aufbrausen und es wird kein Blei daraus aufgelöst.

1. Weiss. Die Chinesen haben verschiedene Sorten Weiss, die nach ihrer Güte als 1., 2., 3. u. s. w. Qualität unterschieden werden. Die Verf. haben folgende in der Sammlung zu Sèvres aufbewahrte Sorten untersucht:

Po-ly-pé, d. h. wörtlich Glas-Weiss erster Qualität.

Chang-pé, Weiss zweiter Qualität.

Pon-pé.

Die übrigen rohen Weiss *(Seng)* oder pulverisirten Weiss

(Si) schienen dieselben Eigenschaften zu haben, wie die vorigen und sind daher von den Verfassern nicht analysirt worden. Sie sind:

Chang-yan-pé. — Europäisch besseres Weiss.

Sué-pé. — Schneeweiss dritter Qualität.

Yan-yué-pé. — Europäisch Mondweiss.

Die letzte weisse Farbe ist etwas grünlich und ist ein Gemisch von einem der genannten Weiss mit einem durchscheinenden Grün, von dem später die Rede ist.

Seng-po-ly-pé. Nach Pater Ly die weisse Farbe erster Qualität, die keines Zusatzes von *Yuen-feng* bedarf. Diess Weiss besteht aus verschiedenen, theils undurchsichtigen, theils opalisirenden, theils grauen und blasigen Bruchstücken; sie gaben alle ein farbloses Pulver. Die Undurchsichtigkeit rührt von Arsensäure her. Zinnoxyd war nur in Spuren nachzuweisen. Die Analyse ergab:

Feuchtigkeit	0,40
Kieselsäure	37,00
Bleioxyd	44,39
Arsensäure	6,00
Eisenoxyd	0,28
Thonerde	0,27
Kalk	0,75
Magnesia	Spuren.
Kali	9,50
Natron	0,05
Kupferoxyd	Spuren.
	98,64.

Seng-chang-pé. Nach Ly Weiss zweiter Qualität und bedarf keines Zusatzes von *Yuen-feng.* Es sieht wie das Vorhergehende aus und hat die Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,50
Kieselsäure und Zinnoxyd	37,50
Bleioxyd	50,94
Arsensäure	5,00
Thonerde	0,15
Eisenoxyd	0,30
Kalk	0,60
Magnesia	Spuren.
Kali	3,43
Natron	0,34
Kupferoxyd	Spuren.
	98,76.

Diese Zusammensetzung ist von der der vorigen Sorte sehr verschieden; das darin enthaltene Alkali beträgt nur ein Drittel von dem des Weiss *Po-ly-pé.* Die Zahlen würden ohne Zweifel

weniger differiren, wenn die Farbe homogen wäre; sie besteht aber, wie schon angegeben, aus undurchsichtigen Fragmenten, welche mehr Blei und grauen, welche keine arsenige Säure zu enthalten scheinen.

Seng-pou-pé. Nach Ly: Weiss dritter Qualität; man mischt 1 Pfd. davon mit 12 Unzen *Yuen-feng.* Man findet darin wohl auch die undurchsichtigen und opalisirenden Bruchstücke, welche bei *Po-ly-pé* beschrieben worden sind, aber sie sind mit einer grauen sandigen Substanz innig gemischt, die das Pulver des eben beschriebenen *Sy-chy-mo* zu sein scheint.

Die undurchsichtigen Stücke enthielten Arsensäure und 38 p. C. reine Kieselsäure, welche Zahl so ziemlich mit der aus *Po-ly-pé*, eben so aus *Chang-pé* erhaltenen übereinstimmt. Das graue Pulver wurde so viel als möglich getrennt und für sich analysirt. Die Analyse gab die Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,25
Kieselsäure	70,60
Bleioxyd	23,70
Arsensäure	1,50
Thonerde	0,42
Eisenoxyd	0,35
Kalk	0,23
Kali	4,00
Natron	Spuren.
Kupferoxyd	Spuren.
	101,05.

Diese Zusammensetzung des grauen Pulvers erklärt vollkommen die von Pater Ly angegebene Verwendung desselben, dass nämlich 12 Th. Bleiweiss mit 16 Th. der Verbindung, die er *Pou-pé* nennt, versetzt werden.

Ya-pé, d. h. Elfenbeinweiss; wörtlich, Zahnweiss. Diese Farbe war zum Malen ganz fertig vorbereitet. Es wurden dieselben Bestandtheile darin aufgefunden, welche die Vorhergehenden enthalten, nur ist das Alkali zum Theil durch Bleioxyd ersetzt. Die Zusammensetzung der Farbe, welche mit Salpetersäure übergossen ein geringes Aufbrausen zeigt, ist:

Wasser und Kohlensäure	0,40
Kieselsäure	36,00
Bleioxyd	54,00
Arsensäure	5,60
Eisenoxyd	0,80
Kalk und Magnesia	1,20
Kali und Natron, Verlust	2,00
	100,00.

Die Arsensäure dient, wie es scheint, den Chinesen vorzugsweise als Mittel, die Glasflüsse undurchsichtig zu machen; doch sind ihnen auch der Gebrauch und die Eigenschaften des Zinnoxydes bekannt. Die Verf. analysirten das Email eines chinesischen Gefässes und fanden darin Zinnoxyd. Das Email bestand aus

Kieselsäure	38,00
Bleioxyd	51,00
Kupferoxyd	Spuren.
Zinnoxyd	10,41
Kali und Verlust	0,59
	100,00.

Schwarze Farben.

Die Verfasser haben vier verschiedene Proben von Schwarz untersucht: *Si-fen-liao*, aus der Sammlung des *Musée ceramique*, und drei aus der Sammlung von Itier: glänzend schwarz, mattschwarz und lichtschwarz.

Die Resultate der Analysen sind:

	Fen-liao.	*Ou-kin.*	*Siang-he.*	*Tse-he.*
Glühverlust	14,20	25,60	3,20	16,60
Kieselsäure	2,00	1,98	50,70	6,00
Bleioxyd	69,14	59,58	25,00	Spuren.
Kupferoxyd	4,60	8,40	5,80	5,40
Eisenoxyd	3,00			
Manganoxyd	7,00	1,70	10,02	70,00
Kobaltoxyd				
Thonerde	0,24	0,62	0,52	0,40
Kalk und Magnesia	0,60	1,43	1,67	1,20
Alkali und Verlust	0,00	0,69	3,09	0,40
	100,78.	100,00.	100,00.	100,00.

Si-fen-liao. Diese Farbe ist ein braunes, etwas grünliches Pulver. Mit Salpetersäure giebt sie ein lebhaftes Aufbrausen. Vor dem Löthrohre färbt es die Boraxperle violett, etwas ins rosenrothe. Heisse Salzsäure löst das Manganoxyd mit Chlorentwicklung; dabei scheidet sich viel Chlorblei ab. Es ist demnach ein Gemenge von Bleiweiss mit einem kobalthaltigen Manganerz.

Ou-kin, d. h. metallschwarz oder rabenschwarz (bezeichnet *mattschwarz*). Diese Farbe bildet längliche, kleinen Stäbchen ähnliche Fragmente, oder unregelmässig abgerundete Massen. Die Stücke zeigen grosse Cohäsion, sind schwer pulverisirbar und verbrennen mit dem sehr deutlichen Geruch des Leims. Salpetersäure löst sie unter lebhaftem Aufbrausen.

Diese beiden Farben scheinen Mischungen von 5 Th. Bleiweiss mit 1 Th. *Thsing-hoa-liao* zu sein; die Cohäsion der zweiten rührt wahrscheinlich von etwas zugesetztem Leim her. Kieselsäure enthalten sie nicht mehr, als durch die Gangart des Manganerzes eingeführt wird, ein Umstand, der bei andern Farben sich wieder findet, und der gewisse Wirkungen zu erklären scheint, welche man an den Verzierungen einiger chinesischer Porzellanarten beobachtet, indem zuweilen die matten schwarzen oder rothen Verzierungen einen angenehmen Gegensatz zu den andern gut glasirten bilden.

Auf Porzellan im Muffelfeuer geschmolzen haften diese zwei Farben nur, wenn sie dünn aufgetragen werden; dick aufgetragen wird Bleioxyd von den Oxyden absorbirt, welche, da sie keine Kieselsäure enthalten, keine Glasur bilden können. Die dünnern Partien dagegen finden in der Glasur so viel Kieselsäure vor, als es zur Bildung eines Bleisilikates bedarf.

Liang-he, d. i. glänzend schwarz. — Ist ein braunes Pulver, welches vorher geschmolzen werden muss; mit Salpetersäure braust es wenig auf. Mit der Boraxperle erhält man die Kobaltreaction. Es enthält weniger Manganoxyd, als die übrigen Schwarz.

Tse-he, d. h. Porzellan-Schwarz. — Dunkelgrünliche, schwer zerreibliche Fragmente, die sehr deutlich den Geruch nach verbranntem Leim entwickeln, wenn man sie glüht. Sie bestehen aus einer Mischung von *Thsing-hoa-liao* mit Leim oder *Yeou-p'hykao,* von dem Pater Ly angiebt, dass es in China als Lösungsmittel diene, um gemischte Farben leicht anwendbar zu machen; die Analyse bestätigt diese Annahme. Bei Versuchen, mit diesem Schwarz unter der Glasur Blau darzustellen, haben die Verf. blaue Zeichnungen erhalten, die den auf vielem chinesischen Porzellan beobachteten vollkommen ähnlich sind. Da aber die Temperatur der Oefen von Sèvres höher ist, als die der chinesischen, so waren die Partieen, wo die Oxyde dick aufgetragen waren, während der Schmelzung ausgehöhlt.

Blaue Farben.

Von den untersuchten, von Ly eingesandten, vier Proben waren zwei roh, zwei aber zum Malen ganz vorbereitet. Aus

dem Folgenden geht die Richtigkeit der Angabe von Ly hervor, dass die rohen und präparirten Farben sich nicht unterscheiden.

Seng-khouang-thsei. — Nach Ly: Blau erster Qualität, roh; bedarf keiner Mischung mit *Yuen-feng;* man muss es zerreiben. — Diese Farbe bildet gut geschmolzene, glänzende und durchsichtige Stücke, von einem schönen Himmelblau. Im Innern der Masse beobachtet man jedoch einige mehr blass-blaue Partieen, die undurchsichtig und unvollständig geschmolzen sind. Nach dem Pulvern wird das Blau schwächer, ist aber ziemlich rein. Mit Salpetersäure kein Aufbrausen.

Si-khouang-thsei. — Nach Ly: schon präparirtes Blau erster Qualität. — Ein blaues mit Säuren etwas aufbrausendes Pulver. Durch hinreichendes Kochen mit Salzsäure und Königswasser wird es vollständig entfärbt.

Seng-ting-thsei. — Nach Ly: Blau zweiter Qualität, roh, bedarf keiner Mischung mit *Yuen-feng.* — Bildet blaue, vollkommen durchsichtige Stücke. Gepulvert erscheint es blässer und mehr violett als das vorige.

Si-ting-thsei. — Nach Ly: Blau zweiter Qualität, schon präparirt. — Ist das Pulver des vorhergehenden Blau, giebt mit Säuren ein leichtes Aufbrausen.

Die Analyse gab für diese 4 Proben folgende Zusammensetzung:

	Khouang-thsei.		Ting-thsei.	
	Seng.	*Si.*	*Seng.*	*Si.*
Glühverlust	0,00	3,80	0,65	2,40
Kieselsäure	48,21	46,40	38,81	37,20
Bleioxyd	32,84	30,89	44,14	42,18
Kobaltoxyd	1,50	1,60	0,68	0,50
Eisenoxyd	1,63	1,50	1,03	1,06
Kalk	0,97	0,85	0,83	0,64
Magnesia	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Kali und Natron	13,78	13,20	11,10	13,39
Kupferoxyd	1,00	0,96	0,50	0,15
Manganoxyd	0,50	0,62	1,00	1,00
Thonerde	0,06	0,15	0,50	0,50

Die Verschiedenheiten in der Menge des Kobaltoxyds und Manganoxyds veranlassen die Nüancen dieser blauen Farben; die zweite ist blasser und mehr violett.

Itier hatte zwei Proben Blau eingesandt: *P'ao-lan* und *Tsing-fen.*

P'ao-lan d. i. kostbares Blau (bezeichnet *dunkel-blau*). —

Ist ein mit Fragmenten gemengtes Pulver, giebt ein geringes Aufbrausen, und widersteht den Säuren mehr wie die frühern Farben.

Tsing-fen d. i. blaues Pulver (bezeichnet *dunkel Himmelblau*). — Ist blässer als das vorige; giebt ein geringes Aufbrausen und verändert sich leichter.

Die Resultate der Analyse sind:

	Pao-lan.	*Tsing-fen.*
Glühverlust	3,00	1,40
Kieselsäure und Spuren von Zinnoxyd	60,80	47,20
Bleioxyd	18,76	38,90
Kobaltoxyd	1,62	0,50
Eisenoxyd	1,50	1,00
Kalk	1,08	0,64
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Kali und Natron	10,19	9,34
Kupferoxyd	1,00	Spuren.
Manganoxyd	1,50	0,84
Thonerde	0,55	0,18
	100,00.	100,00

Alle diese Blau unterscheiden sich unter einander nur durch ihre Schmelzbarkeit; sie sind nach derselben Methode bereitet, indem mehr oder weniger unreines Kobaltoxyd in einem mehr oder weniger schmelzbaren Blei-Alkaliglase gelöst wird.

Grüne Farben.

Alle in China zur Porzellanverzierung angewendeten grünen Farben sind durch Kupferoxyd gefärbt, bald rein, bald gemischt, entweder geblich durch Zusatz von Gelb, oder bläulich, durch Zusatz von Weiss oder eines strengeren Flusses.

Die Verf. haben nur die rohen Farben untersucht:

Fei-thsei. — Nach Ly: Grün erster Qualität, roh; zu einem Pfunde desselben setzt man 12 Unz. *Yuen-feng.* — Dies Grün stimmt sehr nahe mit dem Türkisblau überein, giebt ein meergrünes blasses Pulver. Es ist das Produkt der geschmolzenen Mischung von etwas Weiss mit dem folgenden Grün. In der Sammlung von Itier fanden sich zwei Grün, die sich dieser Nüance sehr näherten.

Tcha-lan. — Ein blass türkisblaues Pulver; mit Wasser vermischt scheidet es sich in zwei verschiedene Pulver: ein türkisblaues und ein weisses oder graues. Die Mischung beider giebt mit Salpetersäure ein leichtes Aufbrausen.

Chang-lou d. i. Berggrün (bezeichnet *Wassergrün*). — Ist

ein homogenes Pulver, das mit dem Blau *Fei-thsei* aus der Sammlung von Ly die grösste Aehnlichkeit hat. Die Färbung rührt von Kupferoxyd her.

Die Zusammensetzung der genannten 3 Grün ist:

	Fei-tsei.	*Tscha-lan.*	*Chan-lou.*
Glühverlust	0.50	2.40	1,00
Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxyd	37,50	41.50	42,44
Bleioxyd	44,13	43,40	43,40
Kupferoxyd	3,00	2,40	3,41
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren.	0,86	1,26
Kalk	0,25	2,11	2,00
Arsensäure	4,00	7,33	6,49
Kali und Natron	10,00		
	99,38.	100,00.	100,00.

Der Zusatz eines undurchsichtigen Weiss ist zur Erzeugung dieses Farbentons durch Kupferoxyd nicht nothwendig, vielmehr genügt der Zusatz eines Flusses, welcher gleiche Theile Sand und Bleioxyd enthält, um diese Nüance des Grün *Chang-lou* hervorzubringen.

Seng-chang-lou. — Nach Ly: Grün 4. Qualität, wird mit 5 Unz. *Yuen-feng* gemischt. Bildet grüne Massen von der grünen Farbe des Saftgrüns. Das färbende Metalloxyd ist Kupfer; von Chrom war keine Spur zu entdecken.

Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	0,67
Kieselsäure	41,20
Bleioxyd	49,05
Kupferoxyd	5,05
Thonerde	0,17
Eisenoxyd	0,05
Kalk	0,12
Kali	3,96
Natron	0,60
	100,87.

Die Farbe enthält weniger Alkali und mehr Bleioxyd als die vorige.

Seng-chang-kou-lou. — Nach Ly: Grün fünfter Qualität; ein Pfd. davon mischt man mit 5 Unz. *Yuen-feng.* — Ist eine Mischung von dem vorhergehenden Grün, *Chang-lou* mit dem gelben *Chang-hoang,* was sich aus dem Rohmaterial von Pater Ly sehr leicht nachweisen liess. Durch Trennung der grünen und gelben Fragmente wurde gefunden, dass die Mischung enthält:

Grün *Chang-lou* 60 p. C.
Celb *Chang-hoang* 40 p. C.

Zusammensetzung der grünen Stücke:

Feuchtigkeit	0,51
Kieselsäure	41,30
Bleioxyd	48,50
Kupferoxyd	5,30
Thonerde	0,40
Eisenoxyd	0,07
Kalk	0,18
Kali und Natron	3,44

Eul-lou d. i. zweites Grün (bezeichnet *hellgelbgrün*). Bildet ein so feines Pulver, dass man mit Mühe unter Wasser die verschiedenen Elemente erkennen kann, welche es zusammensetzen. Es ist blass gelb-grünlich und besteht aus einem Gelb und einem Grün.

Fen-lou d. i. grünes Pulver (bezeichnet *hell grün-gelblich*). Ist eine innige Mischung von drei Verbindungen, einem Grün, einem Gelb und einem Weiss, die man nur unterscheiden kann, wenn man das Pulver in Wasser wirft. Es ist blass gelbgrünlich.

Zusammensetzung dieses und des vorigen Grün:

	Eul-lou.	*Fen-lou.*
Glühverlust	2,60	2,50
Kieselsäure mit Spuren von Zinnoxyd	33,30	36,80
Bleioxyd	53,14	51,04
Kupferoxyd	0,60	0,51
Antimonoxyd	3,00	2,01
Thonerde und Eisenoxyd	1,06	1,12
Kalk	2,11	1,74
Magnesia	0,03	0,05
Arsensäure	„	0,50
Alkali und Verlust	4,16	4,23
	100,00	100,50

Der Fluss aller dieser grünen Farben zeigt eine grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung; der der folgenden entfernt sich davon; man vermindert die Differenz durch einen starken Zusatz von *Yuen-feng*.

Peng-ty-lou. — Nach Ly; Grün sechster Qualität; man mischt und zerreibt es mit *Yuen-feng;* auf 1 Pfund nimmt man 19 Unz. des letztern. — Es ist ein sehr zusammengesetztes Gemenge aus saftgrünen Stücken von *Chang-lou* und eines körnigen, bräunlichen und wenig violetten Pulvers; — gefunden wurden 25 Th. Pulver und 75 Th. des Grün *Chang-lou*. — Durch angemessenes Waschen kann man aus dem violetten Pulver, welches die grünen Stücke begleitet, 3 verschiedene Substanzen ausziehen:

1) ein grünes Pulver, das wahrscheinlich durch Zerreiben einiger Stücke von *Chang-lou* entsteht; 2) ein graues, sandiges Pulver, von den Eigenschaften des *Sy-chy-mo*; 3) ein violettes kupferhaltiges Pulver. — Die Mischung dieser drei Substanzen wird von Salpetersäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe angegriffen; das graue und grüne Pulver bleibt ungelöst; gegen Salzsäure verhält sie sich eben so.

Die Zusammensetzung des rohen Produkts ist:

Kieselsäure	67,9
Bleioxyd	2,0
Kupfer	20,7
Eisenoxyd	1,0
Kalk	0,3
Thonerde	0,5
Sauerstoff, Kali und Verlust	7,6
	100,0.

Das Kupfer ist in zwei verschiedenen Oxydationsstufen vorhanden. Zerrieben giebt diese Farbe ein braun-violettes Pulver, nach dem Schmelzen aber ein frisches Grün, ähnlich dem Grün von *Chang-lou.*

Ta-lou d. i. grosses Grün (bezeichnet *Scheel-Grün*). — Bildet ein nankinfarbiges, zu unregelmässigen Stücken vereinigtes Pulver, das unter dem Einflusse des Feuers grün wird. Verdünnte Salpetersäure bewirkt Aufbrausen.

Salpetersäure löst dies Grün in der Wärme nicht; die Nankinfarbe wird nicht zerstört, wornach man annehmen kann, dass das Kupfer an Kieselsäure gebunden ist. Ebenso verhalten sich Königswasser und Salzsäure.

Zusammensetzung:

Glühverlust	4,30
Kieselsäure	35,20
Bleioxyd	51,05
Kupferoxyd	3,98
Thonerde und Kupferoxyd	1,40
Kalk	1,00
Magnesia	Spuren.
Zinnoxyd	Spuren.
Alkalien und Verlust	3,07
	100,00.

Alle die vorstehenden Grün werden durch Auflösen einiger Hunderttheile Kupferoxyd in einem Glasflusse erhalten, der je nach der gewünschten Nüance verschieden zusammengesetzt ist. — Bleioxyd macht die mit Kupfer erzeugten Nüancen grün. Ebenso ertheilt Natron dem durch Kupferoxyd gefärbten Bleiglase

eine weniger blaue Farbe, als die ist, welche durch eine gleiche Menge Kali unter denselben Umständen hervorgebracht wird.

Gelbe Farben.

Die gelben Farben werden alle mit Antimon erzeugt. Die Verf. fanden in den Sammlungen verschiedene Arten von Gelb vor, zugleich roh und präparirt; das Gelb *Thsing-hoang* und das Gelb *Chang-hoang* in doppelten Proben; in der Sammlung der *Ecole des Mines* ein Gelb *Yan-hoang* oder europäisches Gelb, ebenfalls in doppelten Proben. Wegen der grossen Analogie, welche sie unter einander zeigen, haben die Verfasser nur *Seng-chan-hoang* aus der Sammlung von Sèvres und ein Gelb aus der Sammlung von Itier analysirt.

Seng-chang-hoang. — Nach Ly: Gelb, das man mit 5 Unz. *Yuen-feng* mischt; es muss gepulvert werden. — Bildet etwas grünlich gefärbte Stücke, ist unvollständig geschmolzen und blasig. Das Pulver dieses Gelb löst sich in Salzsäure.

Zusammensetzung:

Feuchtigkeit	1,13
Kieselsäure	40,47
Bleioxyd	51,53
Kupferoxyd	0,53
Thonerde und Eisenoxyd	Spuren.
Kalk	0,17
Antimonsäure	3,60
Kali	3,39
Natron	0,71

Hoang-se d. i. Gelbe Farbe. — Diese Farbe ist ein blassgelbes Pulver, erscheint im Wasser homogen, giebt mit verdünnter Säure geringes Aufbrausen. Es ist ohne Zweifel das *Chang-hoang* des Pater Ly, aber mit einem geringen Zusatz von *Yuen-feng.*

Zusammensetzung:

Glühverlust	2,10
Kieselsäure mit Spuren von Zinnsäure	33,00
Bleioxyd	54,14
Kupferoxyd	0,30
Antimonsäure	3,27
Thonerde und Eisenoxyd	0,80
Kalk	0,70
Magnesia	0,60
Alkalien und Verlust	5,09
	100,00

Rothe Farben.

Das früher beschriebene *Fan-hong* ist keine Farbe, aber ein Eisenoxyd, das mehreren Farben dieser Gattung zur Basis dient. Vier Farben der Sammlung von Itier enthielten *Fan-hong;* einige derselben sind nur Gemische von *Fan-hong,* als dem färbenden Körper, mit einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe, durch den das Eisenoxyd anhaftet und verglast. Itier benannte sie gelb-orange-rostfarben, Fleischfarbe und Rost-Farbe; die andere entsteht aus der Mischung einer der vorstehenden Farben mit gelbem *Chang-hoang.* Itier bezeichnete sie Schmutzig-Gelb.

Ta-hong d. i. hochroth (bezeichnet *gelb-orange-rostfarben).* Längliche, amorphe, gewundene und glänzende Stücke, nicht bröcklich, schwer zu pulvern, verbrennt mit Leimgeruch; verdünnte Salpetersäure bewirkt Aufbrausen; kochende Salzsäure zerstört die Farbe. Diese Farbe entsteht aus einer Mischung von Bleiweiss *(Yuen-feng)* mit Eisenoxyd *(Fan-hong).* Auf Porzellan schmilzt sie erst bei einer Temperatur, bei der die andern Farben schon bedeutend verglast sind und haftet auch nur dünn aufgetragen. —

Tse-hong d. i. Schön-Rosenroth (bezeichnet *fleischroth).* — Die Farbe ist in Stücken hellroth, mehr rosenroth als die vorige; sie ist schwer zu pulvern und verbrennt mit Leimgeruch. Säuren bewirken Aufbrausen und zerstören die Farbe. Ist sie vollständig gepulvert, so lassen sich weder unter Oel, noch unter Wasser fremde Körper entdecken. Beim Glühen verhält sie sich wie die vorige Farbe.

Zusammensetzung dieser und der vorigen Farbe:

	Ta-hong.	*Tse-hong.*
Glühverlust	24,40	23,40
Kieselsäure	0,90	5,60
Bleioxyd	59,00	62,52
Kupferoxyd	Spuren.	Spuren.
Thonerde und Eisenoxyd	14,15	7,20
Kalk	1,00	1,00
Magnesia	Spuren.	Spuren.
Verlust	0,55	0,28
	100,00	100,00

Die Abwesenheit der Kieselsäure in diesen Farben ist bemerkenswerth; die, welche sich im Fleischroth findet, rührt von einer geringen Menge absichtlich zugesetztem Fluss her. Schon

bei den schwarzen Farben aber wurden zwei beschrieben, welche keine Kieselsäure enthielten und es sind da bereits die nöthigen Erläuterungen über derartige Farben gegeben worden. —

P'ao-chi-hong d. i. kostbares Steinroth (bezeichnet *rostroth*). Diese Farbe unterscheidet sich von den vorhergehenden durch sein Verhalten im Feuer; sie verglast, dünn oder dick aufgetragen gleich gut. Mit dieser Farbe erzeugen die Chinesen die glatten rothen Gründe, auf welchen sie durch Radirung oft weisse Verzierungen von ausgezeichneter Wirkung erhalten. — Als Pulver ist dies Roth homogen und verbrennt ohne Leimgeruch.

Zusammensetzung:

Glühverlust	2,20
Kieselsäure	36,10
Bleioxyd	41,16
Kupferoxyd	Spuren.
Eisenoxyd und Thonerde	17,00
Magnesia	Spuren.
Kalk	1,10
Alkalien und Verlust	2,44
	100,00

Diese Zahlen erklären hinreichend die leichte Verglasung der Farbe.

Kou-long d. i. altes Kupfer, alte Bronze (bezeichnet *Schmutziggelb*). — Ein ziegelrothes Pulver, giebt nach dem Schmelzen einen schmutzig gelblichen Ton ohne Verglasung und verhält sich nur wie ein Gemisch aus Gelb und Eisenroth. Die Farbe giebt keine brauchbare Färbung. Sie enthält auch Antimon.

Zusammensetzung:

Glühverlust	6,80
Kieselsäure	22,00
Bleioxyd	56,64
Kupferoxyd	0,20
Eisenoxyd	7,20
Thonerde	0,40
Kalk	1,40
Magnesia	Spuren
Antimonsäure	1,02
Alkalien und Verlust	4,34
	100,00

Die Chinesen wissen also Eisenoxyd zu verglasten und nicht verglasten Farbentönen zu gebrauchen; aber sie kennen die verschiedenen Töne nicht, welche man mit dem nämlichen Oxyde durch mehr und mehr erhöhte Temperatur bei seiner Bereitung

sich verschaffen kann. Ausser dem Eisenoxyde wenden sie auch Gold zur Erzeugung rother Porzellanfarben an.

Die folgenden vier rothen Farben sind aus der Sammlung des *Musée ceramique* in Sèvres, die übrigen aus der Sammlung von Itier; andere Proben sind wegen der Aehnlichkeit mit den beschriebenen nicht analysirt worden.

Seng-yen-tchy-hong. — Nach Ly: Roth erster Qualität, wird ungemischt angewendet und muss vor dem Gebrauch gepulvert werden. — Bildet glänzend bräunliche, äusserlich gesinterte Stücke, in deren Innern sich einige schön rosenfarbene pulverige Partieen finden. Das Pulver der äussern Theile ist rosafarben, etwas violett und bildet in diesem Zustande das folgende Roth.

Si-yen-tchy-hong. — Nach Ly: Roth erster Qualität, schon präparirt, wird mit *Yuen-feng* nicht gemischt. — Blasses Pulver.

Die folgenden zwei Farben lassen sich durch die Analyse von diesen zwei kaum unterscheiden.

Seng-ting-hong. — Nach Ly: Roth zweiter Qualität, ohne Zusatz von *Yuen-feng*, muss vor dem Gebrauch gepulvert werden.

Si-ting-hong. — Nach Ly: Roth zweiter Qualität, präparirt, ohne Beimischung von *Yuen-feng.* —

Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser wirken in der Kälte nur langsam ein; heisse Salpetersäure greift das Roth an, ohne die Farbe zu zerstören. Königswasser zerstört es in der Hitze vollständig, ebenso Salzsäure. — Die Farbe enthält weder Zinn, noch Borsäure und ihre wesentlichen Substanzen sind Blei, Kieselsäure, Kali, Natron und Gold.

Zusammensetzung:

	Yen-tchy-hong.		Ting-hong.	
	Seng.	*Si.*	*Seng.*	*Si.*
Glühverlust	1,21	3,60	1,19	3,20
Kieselsäure	40,00	38,80	39,71	38,30
Bleioxyd	48,55	47,37	48,70	48,00
Thonerde	0,20	Spuren	0,45	0,29
Eisenoxyd	0,31	0,30	0,23	0,30
Kalk	Spuren	Spuren	0,41	0,15
Magnesia	0,05	Spuren	Spuren	Spuren
Kali und Natron	8,00	7,54	7,90	7,60
Kupferoxyd	0,40	0,40	0,30	0,44
Metallisches Gold	0,20	0,25	0,20	0,30
Verlust	1,08	1,74	0,91	1,42
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Gold bestimmten die Verf. auch auf trocknem Wege, indem sie 10 Grm. der Substanz mit 15 Grm. weinsaurem Natron, 10 Grm. Borax und 11 Grm. geschmolzener Soda in einem Tiegel schmolzen und in dem erhaltenen Regulus das Gold durch Kupellation bestimmten.

Nach diesen Analysen sind die vier Farben identisch. Die Sammlung von Itier enthält ein Roth von derselben Zusammensetzung; man kann demnach wohl annehmen, dass die Fabrikation von Goldfarben in China ziemlich allgemein ist.

Hang-hoa d. i. Safflorroth (signirt *schmutzig rosafarbiger Lack*). Ein rosenrothes, etwas purpurfarbiges Pulver, von den Eigenschaften der vorhergehenden Farben und folgender Zusammensetzung:

Glühverlust	1,40
Kieselsäure	41,78
Bleioxyd	44,13
Kupferoxyd	0,26
Thonerde und Eisenoxyd	2,40
Kalk	1,60
Magnesia	0,11
Metallisches Gold	0,38
Alkalien und Verlust	7,04

Die folgenden zwei Farben der Itier'schen Sammlung sind Gemische aus diesem Roth mit andern Farben.

Tsing-lien d. i. Seerosenblau (signirt *dunkel-amaranth*). Ein violettes Pulver, das ein Gemenge von Weiss, Blau und Roth ist.

Hong-fen d. i. rothes Pulver, wörtlich Mehl (signirt *Kobaltrosenroth*). Blassrosenroth, ist ein Gemenge von Weiss und Rosenroth. Enthält keine Spur von Kobalt. —

Zusammensetzung:	*Tsing-lien.*	*Hong-fen.*
Glühverlust	2,00	1,40
Kieselsäure und Zinnoxyd	41,80	39,30
Bleioxyd	45,16	48,25
Kupferoxyd	0,50	0,20
Thonerde und Eisenoxyd	0,60	1,00
Kalk	1,20	2,02
Magnesia	Spuren	0,05
Metallisches Gold	0,20	0,35
Kobaltoxyd	0.20	0,00
Nicht bestimmte Stoffe	8,34	7,43

Alle von den Chinesen zur Porzellanverzierung angewendeten Farben zeigen also, welches Ursprungs sie auch sein mögen,

Uebereinstimmung und grosse Einfachheit in der Zusammensetzung. Der Fluss ist immer aus Kieselsäure, Bleioxyd in wenig veränderlichen Mengen und einer grössern oder geringern Menge Alkalien zusammengesetzt; er enthält einige Hunderttheile der färbenden Metalloxyde gelöst, im Zustande des Silikats. Die Zahl der färbenden Oxyde ist gering; sie sind: *Kupferoxyd* für Grün und Grün-bläulich, *Gold* für Roth, *Kobaltoxyd* für Blau, *Antimonoxyd* für Gelb, *Arsensäure* und *Zinnoxyd* für Weiss. Die Oxyde des Eisens, für Roth, und des Mangans, für Schwarz, machen eine Ausnahme, weil es unmöglich ist, diese Farben mit den genannten Oxyden durch Lösung zu erhalten. Es findet sich weder Borax noch Borsäure.

Einige Farben wendet man direkt an; andere dagegen verlangen einen veränderlichen, durch die Erfahrung fest bestimmten Zusatz; man bewirkt auf diese Weise, dass sie sich alle bei einer bestimmten Temperatur entwickeln. Die Farben von Canton, welche von dem Tische eines chinesischen Malers genommen sind, sind vollständig präparirt und mit einer meist geringen Menge Bleiweiss versetzt.

Vergleicht man europäisches Porzellan mit chinesischem oder japanischem, so findet man wesentliche Unterschiede, so dass es unmöglich ist, die Produkte beider Länder einander gleichzustellen.

In Europa werden die Farben, um auf verglühtes Porzellan zu malen, gebildet durch eine Mischung gewisser Oxyde mit bestimmten Flüssen. Die chinesischen Farben unterscheiden sich von diesen nicht allein durch die Natur der Elemente des Flusses, sondern auch durch die Menge des färbenden Oxydes, und durch den Zustand, in welchem sich der färbende Stoff in beiden Arten von Farben findet; endlich sind auch die färbenden Körper selbst nicht gleich.

Die färbenden Stoffe in der Palette der Chinesen sind, wie oben schon angeführt, die Oxyde des Kupfers, Goldes, Antimons, Arsens, des Zinns und unreines Kobaltoxyd, welches bald Blau, bald Schwarz giebt; endlich Eisenoxyd, welches ein gewisses Roth giebt. In den europäischen Farben findet man viele den Chinesen unbekannte Substanzen. Man verändert die Nüance des reinen Kobaltoxyds durch Verbindung mit Zinkoxyd oder Thonerde, bisweilen mit Thonerde und Chromoxyd; das

reine Eisenoxyd liefert zehn verschiedene Nüancen von Roth und durch Verbindung desselben in verschiedener Menge mit Zinkoxyd und Kobaltoxyd oder Nickeloxyd, blasse oder dunkle, gelbe oder braune Ockerfarben. Die verschiedenen Nüancen des Gelb, die Farben des reinen Chromoxyds und seine Mischungen mit Kobalt oder Kobalt und Zink, die verschiedenen Goldfarben, das Uranoxyd, die Chromate des Eisens, Baryts, Cadmiums u. s. w. sind den Chinesen unbekannt.

Die färbenden Oxyde sind in den europäischen Farben bloss gemischt, während sie in den chinesischen gelöst sind und dieser Umstand nähert sie unsern europäischen *Emailarten*; die Verf. fanden deren einige, welche nicht nur die nämliche Färbung, erhalten durch dieselben Oxyde, sondern einen ähnlich zusammengesetzten und einigemale identischen Fluss zeigten. Die Emails sind, wie man weiss, verglaste Verbindungen, deren Zusammensetzung je nach der erforderlichen Schmelzbarkeit sich ändert, und die durch einige Hunderttheile Oxyd gefärbt sind. Die blauen erhält man durch Kobaltoxyd, die grünen durch Kupferoxyd, die rothen durch Gold; die undurchsichtigen, gelben oder weissen erhalten ihre Undurchsichtigkeit und Färbung durch Antimon, Arsensäure oder Zinnoxyd.

Die Verf. geben zur Vergleichung die Analysen mehrerer Emails; sie werden später eine ausführliche Abhandlung über diese veröffentlichen.

	Blau für Kupfer.	Gold für Kupfer.	Grün für Silber.
Glühverlust	1,00	0,06	0,10
Kieselsäure	51,00	47,70	53,68
Bleioxyd	34,57	31,19	25,30
Kobaltoxyd	1,00	0,10	0,00
Eisenoxyd	Spuren	0,40	0,46
Manganoxyd	0,00	1,20	0,20
Thonerde	Spuren	0,26	0,60
Kalk	2,00	1,80	1,26
Magnesia	Spuren	Spuren	Spuren
Kupferoxyd	Spuren	Spuren	0,60
Metallisch Gold	„	0,46	0,00
Kali und Natron	10,43	13,23	17,50
Zinnoxyd	„	3,60	0,00
	100,00	100,00	100,00

Die Flüsse, welche zur Emaillirung des Goldes, Silbers und Kupfers u. s. w. dienen, können ebenfalls mit den chinesischen Porzellanfarben verglichen werden; doch sind sie leichter schmelzbar.

	Fluss für		
	Silber.	Gold.	Malerei.
Glühverlust	0,30	0,10	0,10
Kieselsäure	48,10	53,60	44,82
Bleioxyd	38,25	31,19	41,59
Kupferoxyd	0,32	Spuren	Spuren
Eisenoxyd	0,25	0,40	0,31
Manganoxyd	0,00	0,60	0,15
Thonerde	0,14	0,54	0,46
Kalk	0,60	1,26	0,82
Magnesia	Spuren	Spuren	0,05
Alkalien	12,04	12,31	11,70
	100,00	100,00	

Obige Annahme wurde durch das Verhalten der chinesischen Farben beim Schmelzen vollkommen bestätigt. Die Verf. stellten hierüber Versuche mit chinesischem Porzellan und dem von Sèvres an. Auf dem chinesischen waren die Farben geschmolzen bei einer niedrigeren Temperatur, als man zur Retouchirung der Blumenmalereien in Sèvres anwendet; sie blätterten nicht ab. Auf dem Porzellan von Sèvres dagegen lösten sie sich, obgleich sie geschmolzen waren, in Blättern los. Man weiss seit langer Zeit in Folge direkter Erfahrungen, dass die Emailarten zur Verzierung des europäischen Porzellans nicht dienen können.

Die Verf. suchen die Ursache, welche den Mangel der Emails an Adhärenz auf dem europäischen Porzellan bedingt, in der verschiedenen Beschaffenheit der Glasur. In dem ersten Theile ihrer Arbeit zeigten sie, dass die schmelzbarere Masse des chinesischen Porzellans mit einer Glasur bedeckt werden muss, die leichter schmelzbar ist, als die, welcher man sich in Europa bedient. Die Anwendung des Kalks zur Glasur, welche deren Unschmelzbarkeit vermindert, vielleicht ihre Ausdehnbarkeit verändert, nähert ihre physikalischen Eigenschaften denen der Emails.

Ueber die von Pater Ly eingesandten Proben Gold, das man in China in der Porzellanmalerei anwendet, über die üblichen Verdünnungsmaterien u. s. w. bemerken die Verf. noch Folgendes.

Metalle.

Das Gold wird von den Chinesen zur Verzierung sehr kostbarer Stücke angewendet. Die Sammlung von Pater Ly enthielt

zwei Proben solchen Goldes, die eine von grüner, die andre von gelber Farbe.

Khon-tchhy-king. Nach Ly: Schon präparirte Goldfarbe erster Qualität.

Koang-king. Nach Ly: Schon präparirte Goldfarbe zweiter Qualität.

Eine andre Erläuterung hat Pater Ly nicht gegeben; das Metall bildet ein blättriges, sehr glänzendes Pulver, das dem europäischen Muschelgold ähnlich ist. Die geringe Menge erlaubte keine Analyse; doch hat Pater d'Entrecolles brieflich folgende Erklärung gegeben:

„Wenn man das Gold anwenden will, zerreibt man es und „löst es in einem Porzellangefäss, bis auf dem Wasser ein kleiner „Goldspiegel erscheint. Hierauf wird es getrocknet. Man mischt „es dann mit einer hinreichenden Menge Gummiwasser, und es „wird als Gemenge von 30 Th. Gold und 3 Th. Bleiweiss auf „Porzellan wie die andern Farben angewendet."

In demselben Verhältniss mischt man in Sèvres den für Gold bestimmten Fluss mit basisch salpetersaurem Wismuth.

Verdünnungsmittel.

Statt des Terpenthinöls wenden die Chinesen reines Wasser zum Anreiben der Farben an. Diese werden fein gerieben damit zu einem Brei angerührt; doch müssen einige zur leichtern Anwendung mit gewissen Substanzen gemischt werden. Ly bezeichnet als solchen Zusatz *Yeou-p'hy-kao* und als Farben, die damit gemischt werden *Fan-hong, Feng-hong* und *Ching-lan.* Der beim Glühen verschiedener Farben sich entwickelnde Leimgeruch rührt von *Yeou-p'hy-kao* her.

XXXII.

Ueber die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls.

Von

T. H. Henry.

(*Philosophic. Magazine* **1852**, *Juli pg.* **42**.)

Das hohe Ansehn, in welchem der Wootz steht, scheint mehr auf dem Glauben zu beruhen, dass die berühmten Damascener daraus gemacht werden, als auf bei uns gewonnenen Resultaten, denn ungeachtet der verstorbene Stodart, eine vorzügliche Autorität, die Meinung hegte, dass dieser Stahl für manche Anwendung unseren Stahlsorten vorzuziehen sei, sind doch die Versuche ihn einzuführen ohne Erfolg gewesen, wie man sagt, wegen zu schwieriger Bearbeitung.

Unter diesen Umständen schien eine genaue chemische Analyse einiges Licht zu versprechen. — Faraday untersuchte den Wootz 1819; mit Uebergehung des Kohlenstoffgehalts bestimmte er nur Kieselsäure und Thonerde, und fand einmal 0,0128 p. C., das andre Mal 0,0693 p. C. Aluminium, woraus Faraday und Stodart die Güte des Wootz, als durch Beimischung von Aluminium bedingt, folgerten, eine Annahme, welche synthetische Versuche zu bestätigen schienen.

Andererseits konnte Karsten nur zweifelhafte Spuren von Aluminium im Wootz entdecken und Elsner schreibt die Vorzüglichkeit des von Faraday und Stodart gewonnenen Stahls nicht der Beimischung fremder Metalle zu, sondern allein dem wiederholten Umschmelzen, und in der That wendet man zu Sheffield diesen Schluss gegenwärtig praktisch an. — Die damascirte Oberfläche des von Faraday und Stodart erhaltenen Stahls indess, welche ganz der des Wootz gleicht, scheint gegen Elsner's Annahme zu sprechen.

Nach Breant rührt der Damast der indischen Klingen von der Krystallisation zweier verschiedenen Verbindungen zwischen Eisen und Kohlenstoff her, so dass ein Unterschied zwischen dem orientalischem Damast und dem durch Stahllegirungen erzeugten zu machen ist. Diese Ansicht findet in den vor einigen

Jahren — *Annuaire du Journal des Mines de Russie* — von dem russischen Ingenieur Anocoff veröffentlichten Versuchen Bestätigung, indem Genannter Klingen dargestellt haben will, den Damascenern so ähnlich, dass man sie unter einem rechten Winkel biegen und mit ihnen ein in der Luft schwebendes Gasestückchen zerhauen konnte.

Ich erhielt von meinem Freund Trenham Reeks an der Gouvernementsbergschule 2 Proben von Wootz, welche diesem von Lewis Humbert, angestellt beim ostindischen Kriegsdepartement, verschafft worden waren; die eine hatte die Gestalt eines Kuchens, wie er beim Erkalten des geschmolzenen Stahls in dem Tiegel gewonnen wird, die andre war zu einer kleinen Stange, gegen 4 Zoll lang und 1 Zoll im Geviert, ausgeschmiedet und wog über 11 Unzen.

Ich zog es vor, den geschmiedeten Stahl in Arbeit zu nehmen, weil jener kleine Schlackentheilchen oft so innig beigemischt enthält, dass eine Trennung unmöglich ist, und vielleicht war alle von Faraday im Wootz gefundene Thonerde in unlöslicher Form als Silikat vorhanden.

Das specifische Gewicht des Stahls war bei 17° 7,727. Um den Gesammtkohlenstoff zu bestimmen, wurde der weichgemachte Stahl mit guten Feilen so fein vertheilt, dass die Späne durch ein Kupferdrahtsieb von 8100 Maschen auf den Quadratzoll gingen; die Feilen waren Polirfeilen mit einfachem Hieb; sie sind zwar nicht so hart als die Feilen mit Kreutzhieb und haben statt der Spitzen Schneiden, sind aber darum weniger der Abnutzung unterworfen. Bei vorsichtigem Gebrauch hat man keine Verunreinigung des Stahls mit der Masse der Feilen zu befürchten.

Die Feilspähne wurden dann nach Kudernatzsch nur mit Kupferoxyd verbrannt, eine Methode, welche ich für die genaueste halte; es konnte nach der Verbrennung kein metallisches Eisen gefunden werden, sondern alles zeigte sich als magnetisches Oxyd. Bei 2 Verbrennungen, einmal mit 60 Grm. durch ein Sieb von 8100 Maschen auf den Quadratzoll, und dann mit 50 Grm. durch ein Sieb von 14,400 Maschen gegangener Feilspäne wurden erhalten 1,645 p. C. und 1,625 p. C. Kohlenstoff.

Der Gehalt an ungebundenem Kohlenstoff, an Graphit, wurde wie gewöhnlich durch Auflösen in Salzsäure im Platingefäss, sofortiges Eindampfen, Ausziehen der Kieselsäure mit Kalilauge

und Verbrennung des Rückstandes bestimmt und auf diese Weise 0,312 p. C. erhalten. Die mit Salzsäure angesäuerte Kalilösung gab nach dem Eindampfen einen Rückstand an Kieselsäure, welcher 0,045 p. C. Silicium entsprach.

Schwefelwasserstoff fällte darauf 0,037 p. C. Arsenik, von Thonerde aber konnte durch Schwefelammonium keine Spur gefunden werden.

Die salzsaure Eisenlösung wurde mit kohlensaurem Baryt behandelt, der Niederschlag wieder aufgelöst, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit, das Eisen mit Ammoniak gefällt, in Salzsäure gelöst und mit reiner Kalilauge gekocht — aber Thonerde wurde nicht ausgezogen.

Die Stahllösung, aus welcher das Eisen abgeschieden war, verdampfte man nach Entfernung des Baryts in einer Platinschale zur Trockne; der Rückstand enthielt kein Mangan, Magnesia, Kalk, Nickel oder Kobalt.

Zur Bestimmung des Schwefels, zur Controle des gefundenen Arsenik und Silicium und zu neuer Prüfung auf Aluminium behandelte ich 50 Grm. Stahlfeile mit reinem salpetersaurem Natron, mit wenig Soda gemischt, bei Rothgluth in einem Tiegel aus reinem Gold*). Die Einwirkung liess sich leicht beaufsichtigen und die Oxydation war vollkommen; die Masse wurde mit warmem Wasser ausgezogen und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung verdampft. So ergaben sich 0,042 p. C. Silicium und durch Chlorbaryum 0,181 p. C. Schwefel; in einem andern Versuch 0,170 p. C. Schwefel.

Nachdem darauf der überschüssige Baryt entfernt war, fällte man mit Schwefelwasserstoff das Arsenik und erhielt 0,036 p. C. Thonerde konnte nicht entdeckt werden, von Phosphor nur eine schwache Spur. Nach der Methode von Berzelius und Karsten war es nicht möglich, in Stahl oder Schmiedeeisen den Schwefel so genau zu bestimmen.

Auch in dem Rückstand, welcher bei Lösung von 500 Grm. obigen Stahls in Säure hinterblieb, konnte ich kein Aluminium

*) Eine Legirung des Goldes mit 5 p. C. Platin, welches die Härte vermehrt, scheint ein für Apparate zu genauen Untersuchungen vorzüglicheres Material zu sein; Gold mit 10 p. C. Platin scheint von schmelzenden Nitraten nicht angegriffen zu werden und ist sehr hart.

finden, ebensowenig bei Behandlung von 117,87 Grm. mit geschmolzenem Chlorsilber; der Rückstand wog 3,81 Grm. und verlor bei der Verbrennung, welche bis zum Verschwinden des Arsenikgeruchs länger fortgesetzt werden musste, 2,213 Grm.; ziehen wir davon den Gehalt an Schwefel und Arsenik ab, so bekommen wir als Gesammtmenge des Kohlenstoff 1,660 Grm., aber, obwohl in gegenwärtigem Fall dieses Resultat die früheren zu bestätigen scheint, so vertraue ich doch mehr der Verbrennung mit Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung des Stahls ist demnach folgende:

	I.	II.
Gebundener Kohlenstoff	1,333	1,340
Freier Kohlenstoff	0,312	0,312
Silicium	0,045	0,042
Schwefel	0,181	0,170
Arsenik	0,037	0,036
Eisen	98,092	98,100
	100,000	100,000

XXXIII.

Einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts.

Von

J. W. Slater.

(*Chem. Gaz. Septemb.* 1852. *p.* 325.)

Die nachfolgenden Versuche wurden hauptsächlich unternommen, um das von Grotthuss aufgestellte Gesetz zu prüfen, dass Substanzen am leichtesten durch die mit ihrer eignen Farbe complementären Lichtstrahlen entfärbt werden. Die zur Isolirung der verschiedenen Strahlen benutzten Lösungen waren für Gelb zweifach chromsaures Kali, für Grün die gemischten Chloride von Kupfer und Eisen, für Blau schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, für Roth schwefelsaure Rosentinctur, für Weiss Wasser mit etwas Salpetersäure. Die Gefässe, welche diese Lösungen enthielten, standen auf einem Sims ungefähr 12 Fuss über dem Boden und hatten den Tag über freie Sonne. Zuerst wurden

fünf Proberöhren mit einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali den fünf verschiedenen Strahlen ausgesetzt, und die Reihenfolge ihrer Entfärbung war im Blau, Roth, Weiss, Grün, Gelb. Die beiden ersteren waren fast farblos am dritten Tage und enthielten am siebenten kein Mangan mehr in Lösung. Die im Weiss und Grün waren noch nicht ganz zersetzt bis zum zweiundzwanzigsten Tag, und die im Gelb enthielt nach acht Wochen noch viel Uebermangansäure.

Um den Einfluss der Atmosphäre bei der Wirkung der zersetzenden Lichtstrahlen auszumitteln, wurden in eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak zwei Proberöhren mit übermangansaurem Kali, die eine versiegelt, die andre offen, eingesenkt. In ungefähr acht Stunden war die Lösung in der versiegelten Röhre entfärbt, während die andre noch ihre tief rothe Farbe besass. Quecksilberoxyd in einer verschlossenen Röhre dem blauen Lichte ausgesetzt, schwärzt sich stark in vier Tagen, eine ähnliche Menge in einer offenen Röhre verändert sich nicht. Quecksilberjodid (durch Zusammenreiben bereitet) zeigte in verschlossenen Röhren und trocken folgende Reihenfolge der Einwirkung: blau, roth, weiss grün, gelb. Die beiden letzten hatten kaum merkbar gewirkt und vielleicht überhaupt nur, weil kleine Mengen blauen und rothen Lichts nicht völlig absorbirt waren. In offenen Röhren war die Wirkung weniger schnell, und mit Wasser bedeckt wurde das Jodid durch keinen Strahl verändert. Ueberhaupt ist dies Salz beständiger, als man gewöhnlich annimmt. Die in diesen Versuchen benutzte Probe ist 10 Jahre lang ohne Veränderung im diffusen Licht aufbewahrt und es war selbst im blauen Licht eine Einwirkung von mehreren Wochen erforderlich, um eine starke Veränderung hervorzubringen. Das durch Fällung erhaltene Jodid schien weniger beständig zu sein.

Jodstärke zeigte folgende Reihenfolge der Zersetzung: blau, roth, weiss, gelb, grün. Feucht wurde die Verbindung viel schneller gebleicht, als trocken, auch schneller in offenen, als in verschlossenen Gefässen.

Quecksilberchlorid erfuhr eine Veränderung in der Reihenfolge: blau, roth, weiss, grün. Der gelbe Strahl hatte keine merkliche Wirkung auf das Chlorür. Diese Substanz gab im blauen Licht falsche Resultate, wenn sie nicht ganz gegen am-

moniakalische Dämpfe geschützt war. Bei Quecksilberoxyd war die Reihenfolge blau, roth, weiss, grün, gelb (schwach).

Alkoholische Lösung des grünen Farbstoffs der Blätter wurde äusserst schnell zersetzt und meist augenblicklich in allen Strahlen, die scheinbare Reihenfolge war weiss, roth, gelb, grün, blau.

Für die alkoholische Lösung von Eisenschwefelcyanid war die Reihenfolge weiss, blau, gelb, grün, roth.

Um den Einfluss der Concentration der Lösung zu erfahren, wurden sieben versiegelte Flaschen, von denen jede 40 Maastheile einer gesättigten wässrigen Quecksilberchloridlösung enthielt, in weisses Licht gestellt. No. 2 war vorher mit 20 Vol., No. 3 mit 40, No. 4 mit 80, No. 5 mit 120, No. 6 mit 160, No. 7 mit 330 Th. destillirtem Wasser versetzt. Die Zersetzung ging am schnellsten in No. 6 von statten, demnächst in No. 5 und 4. Die Angabe, dass der blaue Strahl Salze ihres Krystallwassers beraubt, konnte mit oxalsaurem Ammoniak und Cyaneisenkalium nicht bestätigt werden. Denn gewogene Mengen dieser Salze unter blauen, weissen und grünen Gläsern hatten nach einem Monat noch keine Gewichtsveränderung erlitten. Hunt hat beobachtet, dass eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine grünlich-gelbe Fällung im Sonnenschein giebt. Diess findet aber auch statt in allen Strahlen, in offenen und verschlossenen Gefässen, wiewohl in letzteren etwas früher, und zwar schneller und vollständiger in verdünnten Lösungen. Die concentrirten Lösungen, wenn sie aufgehört haben, einen Niederschlag zu geben, liefern wieder einen solchen bei Verdünnung. In der Flüssigkeit findet eine beträchtliche Entwickelung von Sauerstoffgas statt. Der Niederschlag ist anfangs ziemlich gelb, wird beim Trocknen gelblichbraun und verändert sehr sein Volum. Lösungen der beiden Salze, jede für sich dem Sonnenlichte ausgesetzt und dann im Dunkeln vermischt, liefern den nämlichen Niederschlag, aber im Dunkeln bereitet und vermischt erhält man selbst nach längerem Stehen keinen bemerkbaren Niederschlag. Wird die Mischung gekocht, so bildet sich immer eine Fällung. Wenn der durch das Sonnenlicht hervorgerufene Niederschlag entfernt und dann die Flüssigkeit gekocht wird, so bildet sich ein röthlicher Niederschlag, wahrscheinlich identisch mit Bensch's chromsaurem Kupferoxyd.

Ob die electrischen und hygrometrischen Zustände der Atmosphäre einen Einfluss auf die Strahlenzersetzung haben, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

XXXIV.

Ueber die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden.

Von

Cousté.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. XXXV*, 186.)

Nachdem der Verf. die Kessel mehrerer Dampfschiffe besichtigt hatte, um die Form der Absätze und ihre Vertheilung auf der Feuerfläche kennen zu lernen, analysirte er diese Absätze und bestimmte durch Synthese die Theorie ihrer Entstehung. Die Synthese gab ihm aber zwei Mittel zur Beseitigung derselben an die Hand: Ablassen des Wassers, nur bei Maschinen von niederem Druck anwendbar, oder Speisung mit destillirtem Wasser, die bei allen Kesseln anwendbar ist, aber eine besondere, vom Verfasser erfundene Einrichtung zur unausgesetzten Condensation der Dämpfe verlangt. Endlich hat der Verfasser durch den Calcül den von der Incrustation veranlassten Wärmeverlust bestimmt.

Es bilden sich zwei Arten von Absätzen: dichte Absätze, welche die Incrustation bilden, zusammengesetzt zum grösseren Theile aus schwefelsaurem Kalk, basisch kohlensaurer Magnesia, freier Magnesia, Wasser, Spuren von Eisen und Thonerde; schlammige, zusammengesetzt aus denselben Elementen in sehr veränderlichem Verhältniss und gemischt mit organischen Substanzen, Kieselsäure und Thonerde.

Beide dieser Absätze sind frei von kohlensaurem Kalk, obgleich das Meerwasser dessen enthält, eine Eigenschaft, welche sie von den durch süsse Wässer hervorgebrachten Niederschlägen unterscheidet. Die Abwesenheit von kohlensaurem Kalk ist

durch Chlormagnesium bedingt, eine Thatsache, die wahrscheinlich zur Auffindung eines Mittels, die Incrustation der von süssem Wasser gespeisten Kessel zu verhindern, führen wird.

Bei der Incrustation selbst wandeln sich alle Kalksalze in schwefelsauren Kalk um, vermöge wohl bestimmter Reactionen, die die Theorie des Phänomens aufzustellen erlauben: man kann von der Incrustation ausgehend, allen im Meerwasser präexistirenden Kalk als schwefelsauren betrachten.

Der schwefelsaure Kalk ist das alleinige incrustirende Princip; er setzt sich durch Krystallisation ab. Um diese zu verhindern, muss das Wasser im Kessel unter dem Sättigungspunkte mit schwefelsaurem Kalk erhalten werden. Zu diesem Zwecke muss man das Wasser während des Ganges in solchem Verhältnisse ablassen, dass der entfernte schwefelsaure Kalk zum mindesten dem durch das Speisewasser zugeführten gleich ist.

Das Verhältniss zwischen Abfluss und Speisung hängt von der Menge der im Meerwasser enthaltenen Kalksalze und von der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in salzigen Wässern ab.

Die Wässer des Oceans und des Mittelmeers enthalten 0,14 — 0,16 p. C. schwefelsauren Kalk (der ganze Kalk als schwefelsaurer angenommen) und erlangen ihre Sättigung bei 13 Grad Beaumé (beobachtet bei 15° Temp.), wenn sie durch Sieden unter atmosphärischem Drucke concentrirt werden.

Der Grad, bei welchem die Sättigung stattfindet, erniedrigt sich in dem Maasse, als die Siedetemperatur oder der Druck zunimmt. Zwischen 1 und 2 Atmosphären befolgen diese Variationen diess Gesetz: eine Steigerung des Druckes um 0,2 Atmosphäre vermindert die Concentration, bei welcher die Sättigung mit schwefelsaurem Kalk stattfindet, um 1 Grad.

Daraus folgt, dass das Ablassen des Wassers passend angewendet Maschinen von niederem Druck, keineswegs aber die Maschinen von mittlem und hohem Druck schützen kann.

Dieses Ablassen muss continuirlich und regelmässig stattfinden, und kann nur mit Hülfe von Pumpen bewerkstelligt werden.

Jedoch dient es nur, um die indirecte Feuerfläche zu schützen, und verhindert die Incrustation der unmittelbar vom Feuer berührten Fläche nicht, wie der Verf. durch den Versuch und durch die Theorie nachweist.

Es ist unmöglich, die Incrustation der Kessel von mittlem und hohem Druck zu verhindern, wenn sie mit Meerwasser gespeist werden. Der Verf. schlägt daher die Speisung mit destillirtem Wasser vor und empfiehlt zu diesem Zwecke eine Vorrichtung, die er *instantanen Condensator* nennt, zur Verdichtung des aus dem Cylinder entweichenden Dampfes, ohne Verlust an bewegender Kraft.

Der durch die Incrustation bewirkte Verlust an Brennmaterial beträgt bei Maschinnn von niederem Druck 40 p. C. der erforderlichen Consumtion, bei denen von mittlerem Druck (3 Atmosphären) 47 p. C., für Maschinen von hohem Druck (5 Atm.) 40 p. C., für Locomotiven 22 p. C.

XXXV.

Ueber die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source.

Von

Ch. Blondeau.

(*Compt. rend. XXXV*, 147.)

In geringer Entfernung von Rodez, bei dem Dorfe Selles, findet sich eine Quelle, welche in hohem Grade die Eigenschaft zu incrustiren besitzt. Das Dorf ist auf dem Abhange eines Hügels erbaut und an allen Theilen von mächtigen Schichten des Liaskalksteins beherrscht, die durch eine dicke Sandschicht von dem Lias-Mergel getrennt werden. Die Wässer, welche die Kalkformation durchsetzt haben, quellen am Niveau der Thon-Mergellager, durch sie in ihrem Laufe gehemmt, hervor, bald in dünnen isolirten Strahlen, bald in so mächtigen Massen, dass sie in Fabriken zur Bewegung benutzt werden können.

Das Wasser von Selles ist stark alkalisch, färbt Veilchensyrup grün, rothes Lackmuspapier blau. An der Quelle ist es nicht incrustirend. Es ist so stark ätzend, dass organische Körper davon in kurzer Zeit zerstört werden; so zerstört es oft die Wasserräder der in der Nähe befindlichen Fabriken in kurzer Zeit, ohne sie zu incrustiren. Von dieser Fabrik aus durchläuft

es eine ziemlich weit ausgedehnte Fläche in einem wenig tiefen Strome, der sich cascadenartig von einer Höhe von ungefähr 40 Met. hinabstürzt. Nach seinem Falle scheint sich das Wasser in seiner Natur vollständig geändert zu haben; es greift die organischen Substanzen weniger an und erlangt die Fähigkeit, sie zu incrustiren. So werden die Schaufeln des Wasserrades, welches eine grosse Tuchfabrik in Bewegung setzt, so vollständig incrustirt, dass man genöthigt ist, die dicke Kalkschicht von Zeit zu Zeit mit Meisseln hinwegzunehmen.

Es muss demnach eine grosse Veränderung in der Natur des Wassers stattgefunden haben, indem es den Raum zwischen beiden Fabriken durchläuft. Dass die corrosive Eigenschaft desselben von Kohlensäure herrühre, liess sich nicht annehmen, denn nichts deutet darauf hin, dass dieses Gas in grosser Menge darin enthalten sei; es wird aber auch nicht durch Verlust dieses Gases incrustirend, denn die Quelle strömt mit einer so grossen Heftigkeit, dass das Wasser von dem Augenblicke an, wo es zu Tage tritt, den grössten Theil seiner Kohlensäure verlieren und kohlensauren Kalk absetzen müsste; doch wird dabei weder eine Gasentwickelung noch ein Kalkabsatz beobachtet.

Zufolge dieser Beobachtung schreibe ich die incrustirende Eigenschaft des Wassers von Selles nicht einem Gehalt an Kohlensäure, welcher kohlensauren Kalk gelöst hält, zu, sondern kaustischem Kalke, welcher sich an der Luft mit Kohlensäure verbindet. Die folgende Analyse des Wassers scheint diese Ansicht vollkommen zu bestätigen. Sie gab unter der Voraussetzung, dass Kalk und Magnesia sich in ätzendem Zustande befinden:

Aetzkalk	0,0401	Grm.
Kaustische Magnesia	0,0138	„
Kieselsäure	0,0017	„
Thonerde	0,0016	„
Chlornatrium	0,0023	„
Chlorcalcium	0,0054	„
Chlormagnesium	0,0031	„
Schwefels. Magnesia	0,0034	„
	0,0714	„

Wir kennen keine chemische Einwirkung, welche die Gegenwart von freiem Kalke in Quellwässern genügend erklären könnte. Betrachtet man aber die Natur der Gegenden, in welchen die erwähnten incrustirenden Wässer vorkommen, genauer, so findet man eine Ursache. Die jurassischen Districte des De-

partements Aveyron, eben so die Gegenden der Auvergne, wurden durch Vulkane gehoben, deren Laven im Innern Fragmente von kohlensaurem Kalk eingeschlossen enthalten, welche durch Einwirkung der Wärme in kaustischen Kalk verwandelt sind. Diese Substanz existirt schon seit Jahrhunderten im kaustischen Zustande so eingeschlossen, dass Zutritt von Luft nicht stattfinden kann. Die eindringenden Wässer können den Kalk lösen und ihn fortführen, und die oben erwähnten Phänomene veranlassen.

Diese Erklärung scheint sehr natürlich, wenn man die Laven der alten Vulkane des Plateau von Central-Frankreich studirt, in denen grosse Fragmente von kaustischem Kalke aufgefunden worden sind.

XXXVI.

Ueber die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, Equisetaceen und anderer Pflanzen, und einige Bemerkungen über die Quellen dieses Stoffs in den Vegetabilien.

Von

H. Wilson.

(*Chem. Gaz.* 1852, *Aug. p.* 309,)

Der Verf., welcher mit der Untersuchung der Pflanzen auf Fluorgehalt noch beschäftigt ist, theilt zunächst einige Resultate über die Auffindung dieses Metalloids in den Stengeln und Stämmen mehrerer Pflanzen mit. Um die Prüfung ohne Platingefässe ausführbar zu machen, hat er folgende Methode angewendet: Die Asche der so vollkommen als möglich verbrannten Pflanzen wird mit einer hinreichenden Menge Vitriolöl in der Kälte vermischt und das Gemisch in eine Retorte gebracht, aus deren Entbindungsrohr beim nachherigen Erhitzen der Retorte das Kieselfluorgas in Wasser geleitet wird. Dieses wird nach vollendeter Destillation mit Ammoniak neutralisirt und der Rück-

stand der zur Trockne gedampften Lösung mit Wasser wieder aufgenommen. Das gelöste Fluorammonium wird hierauf durch Schwefelsäure zersetzt und der Dampf geprüft, ob er Glas ätzt. Mittelst dieser Methode fand der Verfasser, dass die Asche von *Equiset. limos.*, *Bambusa arundin.*, Holzkohle (Eichen und Birken), Kohle (Stein- ?), Gerstenstroh, Heu (*Ryegrass*) deutlich Glas ätzen, die Aschen von *Equiset. varieg.*, *Eq. hiem.*, *Eq. palustre*, *Dactylis caespitos.*, *Elymus arenar.*, *Sacchar. offic.*, *Afrik. Teak.* nur schwach und die Aschen von *Smilax altif.*, *Rosmar. offic.*, *Bambusa Nepal.*, *Polypod. vulg.*, *Farenbäumen*, *Phalar. arund.*, *Malaccarohr*, *Cocusnussschale*, *Tectona grandis*, *Tabasheer* (sogen. Bambuszucker) und *Holzopal* gar nicht. Indessen verwahrt sich der Verf. dagegen, dass man aus seinen negativen Resultaten bei den letztgenannten Pflanzen auf die völlige Abwesenheit des Fluors darin schliessen dürfe, da er mit geringen Mengen Aschen gearbeitet habe. Die Versuche haben ergeben, dass namentlich in den kieselsäurereichen Pflanzen, wie in den Gramineen und Equisetaceen, sich das Fluor reichlicher vorfindet, als in andern Pflanzen, wiewohl die Quantität desselben immerhin so gering ist, dass sie mit der Wage nicht wohl bestimmt werden kann. Auch scheint der Fluorgehalt in verschiedenen Exemplaren derselben Pflanzen zu differiren, was nicht Wunder nimmt, da ja auch die häufig in grössern Partieen in den Knoten von Bambusa ausgeschiedene fast reine weisse Kieselsäure (*Tabasheer*) in manchen Exemplaren von Bambus sich nicht findet.

Rücksichtlich der Quelle des Fluors in den Pflanzen scheint es dem Verf. nicht unwahrscheinlich, dass lösliche Fluoride im Saft aufsteigen und durch die Kieselsäure des Stammes in unlösliche Fluorsilicate umgewandelt werden, und zwar sind es theils einfache Fluoride, wie Fluorcalcium, theils zusammengesetztere, wie die im Apatit, Phosphorit, in den Knochen, Muschelschalen und Corallen.

Der aufsteigende Saft soll die einfachen Fluoride enthalten, der absteigende Fluoride mit Phosphaten in Verbindung mit den eiweissartigen Pflanzenstoffen, wie in den Samen und Früchten.

Die Verbreitung des Fluors ist überhaupt grösser, als man bisher geglaubt, denn es findet sich auch in den Trappfelsen

bei Edinburgh und am Clyde, wie in den Graniten von Aberdenshire und den Kohlenaschen, und es muss daher der durch Verwitterung jener Felsarten entstandene Boden die Fluorverbindungen enthalten.

XXXVII.

Notizen.

1) Ueber das Phosphoroxyd.

Prof. A. Schrötter theilt in den Sitzungsberichten der k. k. Academie der Wissenschaften zu Wien Folgendes mit:

Der bisher für Phosphoroxyd gehaltene Körper, von welchem man annahm, dass er eine der Formel P_2O entsprechende Zusammensetzung habe, ist nach den zahlreichen Versuchen, welche ich mit denselben angestellt habe, nichts anderes als mehr oder weniger reiner amorpher Phosphor, der sich bald in einem grösseren, bald in einem geringeren Grade von feiner Vertheilung befindet. Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, das Detail meiner Untersuchung vorlegen zu können, halte es aber für passend, diese vorläufige Mittheilung hierüber zu machen.

---

2) Ueber das Vorkommen von Berberin in dem Columboholz Ceylon's (Menispermum fenestratum).

Nachdem früher das Berberin nur in der Wurzel von *Berberis vulgaris* bekannt war, vor einiger Zeit aber auch von Bödecker neben Columbin in der Wurzel von *Cocculus palmatus* nachgewiesen worden, suchte und fand James D. Perrins (*Philos. Magazine, August 1852, pg. 99*) dieses Alkaloid in dem Holz von *Menispermum fenestratum*. Er behandelte das geraspelte hellgelbe Holz wiederholentlich mit heissem Wasser, bis es fast geschmacklos wurde, verdampfte die dunkelgelbe, sehr bittere Lösung zum Extract und kochte diesen mit grösseren Mengen Weingeist öfters aus. Als von der Lösung der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt war und der ölige Rückstand in einem

offenen Gefäss hingestellt wurde, füllte sich die Flüssigkeit mit einer Menge unreiner Krystalle, welche man durch wenig Weingeist von der Mutterlauge befreite, mehrmals aus heissem Weingeist umkrystallisirte und durch Thierkohle völlig reinigte; sie stellten sich dann als schön hellgelbe Nadeln dar, deren Verhalten für sich und gegen Reagentien ihre Identität mit dem Berberin bewiesen. Die analytischen Resultate der Chlorwasserstoffverbindung und des Platinsalzes stimmen hinreichend mit der Formel $C_{42}H_{18}NO_9$.

Nach Ainslie ist *Menispermum fenestratum* ein auf Ceylon sehr gewöhnlicher grosser Baum, dessen Aufgüsse bei den Cingalesen seit Langem als tonisches Bitter angewendet werden; sie nennen nach Gray den Baum *Woniwol* und *Bangwellzetta*.

---

3) Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten.

Von Adolphe Martin.

(*Compt. rend. XXXV*, 29.)

Die Einfachheit bei der Anwendung des jodürten Collodium als empfindliche Schicht, die Schnelligkeit, mit welcher es den Lichteindruck annimmt, die Feinheit des erhaltenen Bildes führten zur ausschliesslichen Anwendung desselben. Die bis jetzt angegebenen Methoden eignen sich jedoch vorzugsweise zur Erzeugung negativer Bilder, und trotz der erhaltenen günstigen Resultate fehlt es doch den nach diesen Methoden erhaltenen Bildern an Harmonie und Modellirung.

Nach folgender vollkommen sichern und leichten Methode erhält man direkt positive Bilder.

Das Collodium, so wie ich es anwende, ist eine ätherische Lösung von Schiessbaumwolle (erhalten durch Behandlung von 2 Grm. Baumwolle mit einer Mischung von 50 Grm. salpetersaurem Kali und 100 Grm. Schwefelsäure; die gut gewaschene und getrocknete Baumwolle ist in einer Mischung von 10 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol vollständig auflöslich); man setzt dann Aether und Alkohol hinzu, so dass die Lösung besteht aus 1 Grm. Schiessbaumwolle, 120 Grm. Aether und 60 Grm. Alkohol; hierauf setzt man etwa 1 Grm. salpetersaures Silberoxyd zu, welches in 20 Grm. Alkohol gelöst und mittelst eines alkali-

schen Jodürs, vorzugsweise des Jodammoniums, in Jodür umgewandelt ist.

Die Glasplatte, auf die gewöhnliche Art mit einer dünnen Schicht dieser Lösung überzogen, wird, bevor man sie trocknet, in ein Bad aus 1 Th. destillirtem Wasser, $^1/_{12}$ Th. salpetersaurem Silber und $^1/_{20}$ Salpetersäure eingetaucht, und darauf wie gewöhnlich einige Secunden in den Apparat gebracht. Hierauf wird sie in ein Bad von schwefelsaurem Eisenoxydul getaucht, und nun sorgfältig abgewaschen.

Das Bild ist bis dahin negativ geblieben, taucht man es aber in ein Bad des Doppelcyanürs von Silber und Kalium, so wird es positiv und vollständig. Es ist nur noch zu waschen, mit Dextrin zu überziehen und zu trocknen und auf einem Grunde von schwarzem Sammt einzurahmen.

Das Cyanür-Bad, welches ich anwende, ist das von Ruolz und Elkington; es ist ungefähr mit 3 Vol. Wasser verdünnt. Es besteht aus 1 Liter Wasser, 25 Grm. Cyankalium und 4 Grm. salpetersaurem Silber.

Nach diesem Verfahren habe ich immer und zwar stets positive Bilder erhalten. Ihre Vollkommenheit hängt allein von richtiger Schätzung der Dauer der Stellung ab. —

---

4) Ueber eine neue Methode zur Verzinnung des Eisens.

Girard berichtet in *Compt. rend. XXXV, 56* über ein neues Verfahren der Verzinnung des Eisens, welches in der Anwendung von Chlorüren, vorzüglich des Zinkchlorürs, als Bedeckung des Zinnbades besteht.

Bekanntlich muss man nach dem bisherigen Verfahren die Eisenbleche noch in ein zweites mit Fett bedecktes Bad tauchen, um für den Handel brauchbare Produkte zu erhalten; die Vermischung des Fettes mit Zinkchlorür ist aber dabei nicht zu vermeiden und es entsteht eine Zersetzung des Chlorürs unter Entwicklung kaum erträglicher Dämpfe und schneller Umwandlung des Bades in eine Legirung von Zinn und Zink. Es muss daher, wenn Zinkchlorür mit Vortheil anwendbar sein soll, die Anwendung von Fett vermieden werden und eine einfache Eintauchung genügen.

Das neue Verfahren von Girard gewährt erhebliche Vor-

theile in Bezug auf Oekonomie, Unschädlichkeit und Sicherheit gegen Entzündungen. Die wesentlichsten Punkte desselben beziehen sich auf die Zusammensetzung der Chlorüre, welche das Bad bedecken und auf die Entfärbung der Bleche.

Zusammensetzung der Chlorüre. Chlorwasserstoffammoniak, welches zur Verhinderung von Bildung überschüssiger Basis im Zinkchlorür nothwendig ist, hat eine sehr lebhafte Einwirkung und veranlasst eine nicht vertilgbare Färbung der Zinnfläche. Man vermindert diesen Uebelstand durch Zusatz von ungefähr 10 p. C. Chlornatrium oder Chlorkalium und einer fast unmerklichen Menge einer Fettsäure. Dabei entwickelt sich durch Zersetzung der organischen Substanz nach Girard's Beobachtung ein kampherartiger Geruch. Der Zusatz von 4—5 p. C. Zinnchlorür ist von guter Wirkung.

Verfahren der Entfärbung. Da das Waschen mit Wasser zur Reinigung nicht ausreicht, taucht man die Stücke in schwach angesäuertes Wasser oder in eine schwache Lösung von Zinnchlorür; die Entfärbung ist vollständig. Hierauf werden die verzinnten Bleche abgespült, mit Sägespänen bedeckt und im Ofen getrocknet. Durch schwaches Reiben mit weicher Leinwand werden sie nach dem Trocknen von Sägespänen befreit.

Girard hat sich nach dreijähriger Anwendung im Grossen von der Zweckmässigkeit dieser Methode versichert. —

---

5) Darstellung des kohlensaurem Amyloxyds.

Während Medlock das Amyloxydcarbonat durch Behandlung des Fuselöls mit Phosgengas und Erhitzen des entstehenden chlorkohlensauren Amyläthers mit Wasser darstellte, verfährt John A. Bruce *(Chemical Gazette 1852, p. 237)* nach der Methode, welche zuerst das entsprechende Glied aus der Aethylreihe geliefert hat und in Erhitzung des Oxalates mit Kalium besteht. Beim Zusammentreffen mit Kalium erleidet das vollkommen trockene oxalsaure Amyloxyd eine heftige Zersetzung; die Metallkügelchen umgeben sich mit einer braunen Masse und farbloses brennbares Gas entweicht. Wenn man die braune Flüssigkeit destillirt, so geht eine hellgelbe Flüssigkeit über, welche aus nicht weniger denn 4 verschiedenen Substanzen besteht, nämlich aus Amyloxydcarbonat, Amylalkohol, Amyloxydo-

xalat, und einer dunkeln zähen Masse von starkem Geruch; in der Retorte bleibt kohlensaures Kali gemengt mit Kohle.

Durch die Analyse wurde gefunden, dass der bei 226° übergehende Theil des Destillats das kohlensaure Amyloxyd ist $C_{10}H_{11}O + CO_2$; das spec. Gew. war bei 15,5° 0,9065.

---

6) Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure.

Bei einer vergleichenden Untersuchung der 3 isomeren Säuren, der Benzaminsäure von Zinin, der Anthranilsäure von Fritzsche und der Carbanilsäure von Chancel gewann Dr. Gerland (*Chemic. Gazette 1852, pg. 237*) im Gegensatz der gewöhnlichen Vermuthung, dass diese Säuren identisch seien, vielmehr die Ueberzeugung, dass sie nicht nur nach ihren chemischen Eigenschaften sich unterscheiden, sondern unter gleichen Verhältnissen ganz verschiedene und theilweise sehr interessante Zersetzungsprodukte liefern. Eine der interessantesten Umsetzungen erleidet die Anthranilsäure, wenn sie in erwärmter verdünnter Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird, so lange Stickstoff entweicht; beim Verdampfen der klaren Lösung scheiden sich feine Nadeln einer stickstofffreien Säure aus, welche die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salicysäure besitzt; mit Eisenchlorid giebt sie die characteristische violette Färbung; beim Erhitzen sublimirt sie theilweise unzersetzt; ein andrer Theil wird unter bedeutender Phenolentwicklung zersetzt.

Wird Benzaminsäure mit salpetriger Säure behandelt, so erleidet sie zwar auch eine Umwandlung, aber es entsteht keine Spur Salicylsäure.

---

7) Krystallisation des Jodkalium.

(*Chemic. Gazette* 1852, *pg.* 238.)

R. Warington beobachtete eine eigenthümliche Krystallisation des Jodkalium, indem dieses die Gestalt tetragonaler Prismen von bedeutender Länge und wechselndem Durchmesser zeigte; offenbar waren die Prismen durch Uebereinanderlagerung von Hexaedern verschiedener Grösse entstanden.

---

8) Reaction auf Kupfer.

R. Warington (*Chemic. Gazette 1852, pg. 238*) findet kleine Mengen Kupferoxyd in Lösungen dadurch, dass er zu der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit Ferrocyankalium setzt — wenn das Filtrat das Ammoniak durch Verdunsten verliert, schlägt sich darin das Ferrocyankupfer nieder.

---

9) Färbung des grünen Thees.

Im Nachtrag zu seiner früheren Theeuntersuchung, wobei er den grünen Thee des Handels mit Berlinerblau, Gelbwurz und Gyps gefärbt gefunden hatte, bemerkt R. Warington (*Chemical Gazette 1852, pg. 238*), dass er seitdem auch den Indigo als Ersatzmittel für Berlinerblau beobachtet habe.

---

10) Einwirkung des Ammoniak auf Amylbioxysulfocarbonat.

Parallel den Versuchen von Debus über die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylbioxysulfocarbonat hat Matthew W. Johnson (*Chemic. Gazette 1852, pg. 238*) Versuche in der Amylreihe angestellt und die Homologie auch hierin dargethan. Als er Amylbioxysulfocarbonat mit concentr. caustischem Ammoniak bei mässiger Temperatur digerirte, trübte sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel, färbte sich gelb und enthielt ölige Theile suspendirt. Wenn der Verf. 1 Th. der Amylverbindung mit 3 Th. Ammoniak behandelte, entstand eine halbfeste Masse, welche mit Wasser verdünnt und auf einem feuchten Filter mit Wasser gewaschen in eine durchlaufende Lösung von Amyloxanthammonium und ein rückständiges Gemisch von Xanthamylamid und Schwefel zerlegt wurde; die Trennung der letzteren Produkte geschah auf einem trocknen Filter, welches das Xanthamylamid durchliess, den Schwefel aber zurückhielt.

Die Analyse dieses öligen Körpers, seine Zersetzungsprodukte, die Untersuchung der Quecksilberchloridverbindung begründen in der Amylreihe die Existenz einer Verbindung, welche dem Xanthamid der Aethylreihe homolog ist.

Ebenso wurde durch die Analyse neben Xanthamylamid die gleichzeitige Bildung des Amyloxanthammonium hewiesen.

---

11) Auffindung von Fluor.

Die bekannte Thatsache, dass ein Fluorid, welches Kieselsäure beigemengt oder gebunden enthält, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Kieselfluorgas entwickelt, hat George Wilson *(Chem. Gazette 1852, pag. 239)* zu einer Methode geführt, das Fluor auch in den geringsten Mengen nachzuweisen. Entweder erhitzt er das Silicat sofort oder den kieselsäurefreien Körper nach Beimengung von Kieselsäure, in geringer Menge mit concentrirter Schwefelsäure in Glasgefässen, in jedem Fall aber wird das Kieselfluorgas von der Flasche oder Retorte durch ein gebogenes Rohr in Wasser geleitet, die Lösung, welche gallertartige Kieselsäure enthält, mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdampft, wobei Kieselsäure und Kieselfluorammonium erhalten wird. Nachdem letzteres durch Wasser ausgezogen und die Lösung wieder verdampft worden, erhitzt man es wie gewöhnlich in einer mit gewachster Glastafel bedeckten Platinschale auf Zusatz von Schwefelsäure.

---

12) Anwendung des Wasserdampfs bei gewissen metallurgischen Operationen.

Von Cumenge.

(*Ann. d. Mines* 1852. *T. I, p.* 425.)

Die Versuche des Verf. betreffen die völlige Entfernung des Antimons und Arseniks aus Erzen, welche davon 28—30 p. C. enthalten. Er erhitzte in irdenen Röhren solche Erze bis zur dunkeln Rothgluth und leitete einen Strom Wassergas darüber. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff, bisweilen auch Arsenik- und Antimonwasserstoff, oft auch schweflige Säure, stets aber eine rothe flüchtige Verbindung aus Schwefel, Antimon und Arsenik. Dieselbe bildet sich auch, wenn man Wassergas und Schwefelwasserstoff über rothglühende Oxydationsstufen des Antimons leitet. Indessen war es nicht möglich, aus den Erzen, welche nur ungefähr 8 p. C. Schwefel enthielten, das Antimon und Arsenik ganz auszutreiben, es gelang aber bei Anwesenheit von mehr Schwefel, z. B. wenn man zu dem obigen Erz noch 25 p. C. Kupferkies hinzusetzte. Besonders würden sich die

meisten Kupfererze und die daraus erhaltenen Steine für die fragliche Behandlung eignen.

Für einen Versuch in etwas grösserem Maasstabe hatte der Verf. einen kleinen Ofen construirt, dessen Rost immer stark besetzt war zur Vermeidung der oxydirenden Flamme und der das Wassergas durch zwei neben der Brücke einmündende Röhren erhielt. Die Resultate mit dem genannten Erz und 25 p. C. Kupferkies waren so günstig, dass der aus dem Röstproduct nachher ausgeschmolzene Regulus nur 0,02 p. C. Schwefel und 0,0001 p. C. Arsenik und Antimon enthielt. Zur Ermittelung der letzteren Stoffe bediente er sich des Marsh'schen Apparats.

Wenn sich in den Erzen Silber befindet, so ist dieses in dem Stein als Metall enthalten und man kann es aus dem gepulverten Stein alsdann durch Quecksilber unmittelbar ausziehen.

Will man daher das in Rede stehende Verfahren auf den bisher üblichen Kupferhüttenprocess anwenden, so würde letzter folgende Operation erfordern: Rösten des Erzes und Steinschmelzen, Rösten des Steins mit Wasserdampf bei niederer Temperatur, Schmelzen zu Schwarzkupfer und Gaarmachen des letztern, oder wenn das Erz zu wenig Schwefel enthält: Rösten des Erzes, um einen Theil des Antimons und Arseniks zu verjagen, Steinschmelzen unter Zusatz von Kupferkies, Rösten des Steins mit Wasserdampf und Zugutmachen des letztern gerösteten Steins.

Diese Röstmethode würde sich auch gut zur Gewinnung des arsenfreien Nickels aus der Speise und des Zinks aus der Blende eignen.

Weitere Mittheilungen über den ökonomischen Punkt dieses Verfahrens verspricht der Verf. später zu geben.

---

13) Strontian im Brunnenwasser von Bristol

fanden W. und Th. J. Herapath (*Chem. Gaz. 1852, pg. 279*) nachdem sie durch einen geringen, aus schwefelsaurem Strontian bestehenden Niederschlag in einer Wasserröhre darauf aufmerksam gemacht waren, an verschiedenen Stellen der Stadt und der Vorstädte. Zur Entdeckung des Sulfats behandelten sie den Eindampfungsrückstand mit reiner Schwefelsäure, zogen ihn nach Vertreibung der überschüssigen Säure mit Wasser und heisser

Salzsäure aus und entfernten endlich die Kieselsäure durch Flusssäure, wobei schwefelsaures Strontiumoxyd zurückblieb.

---

14) Die Aufschliessung der Chromerze

bewerkstelligt F. C. Calvert (*Chem. Gaz. 1852 pag. 280*) durch zweistündiges Glühen des feingepulverten Erzes mit 3—4 Th. Natronkalk, zu dem man den 4ten Theil Natronsalpeter gesetzt hat. Gute Resultate giebt auch das Glühen des Erzes mit salpetersaurem Baryt unter schliesslichem Zusatz von Kalihydrat.

Das chromsaure Chlornatrium des Handels hatte nach demselben folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

Saures chromsaures Kali	23,16
Chromsaures Chlornatrium	17,33
Chlornatrium	33,71
Schwefelsaures Natron	25,66
Unlösliches	0,21

Literatur.

Agriculturchemische Untersuchungen und deren Ergebnisse, angestellt und gesammelt bei der landwirthschaftlichen Versuchsstation der Leipziger ökonomischen Societät im Jahre 1851/2. Aus der beginnenden neuen Folge der Societätsschriften besonders abgedruckt. Leipzig, Verlag von G. Wigand. 1852. 8. 172 S.

(Enthält:

1) Fütterungsversuche mit Schafen von Bähr und E. Wolff.
2) Ueber Abhängigkeit der Pflanzen von der Atmosphäre von W Knop.
3) Ueber den Einfluss der pflanzenernährenden Mineralsalze auf das Keimen der Samenkörner von E. Wolff.
4) Ueber den Einfluss der pflanzenernährenden Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz von demselben.
5) Ueber den Einfluss der Ammoniaksalze auf das Wachsthum der Pflanzen in humusfreier Ackererde von demselben.
6) Ueber die Entwickelung der Pflanzen in deren einzelnen Theilen von demselben.
7) Vergleichende Untersuchungen über die Bestandtheile des Bodens und des Drainwassers.
8) Chemische Notiz über einen amerikanischen Mergel·)

XXXVIII.

Ueber den Ozon-Sauerstoff.

Von

G. Osann.

Hinsichtlich der Benennung „Ozon-Sauerstoff" bin ich der Meinung, dass sie den Ausdrücken: Ozon und dem neuerdings beliebten: erregten Sauerstoff, vorzuziehen sei. Nicht jeder erregte Sauerstoff kann als Ozon-Sauerstoff betrachtet werden. Es ist hinlänglich bekannt, wie leicht Sauerstoff in *statu nascenti* Ameisensäure in Kohlensäure umwandelt, gleichwohl ist es mir nicht geglückt, durch Hindurchleiten von Ozon-Sauerstoff durch wässrige Ameisensäure oder durch eine Auflösung von ameisensaurem Kalk in Wasser, Kohlensäure zu erzeugen (Pogg. 53, 51). Ebenso ist der Ausdruck Ozon zu unbestimmt. Hingegen liegt in dem Ausdruck Ozon-Sauerstoff, dass hiermit eine besondere Art von Sauerstoff (meines Dafürhaltens die electrische Modification desselben, siehe obige Abhndl.) gemeint ist, welche sich nach Aussen dadurch bemerkbar macht, dass sie einen eigenthümlichen Geruch verbreitet.

Bevor ich zur Mittheilung einiger neuer Thatsachen schreite, welche unsere Kenntnisse über vorliegenden Gegenstand in Etwas erweitern, muss ich einigen Einwendungen begegnen, welche Herr Prof. Schönbein hinsichtlich meines Aufsatzes über den Ozon-Sauerstoff (S. d. Journ. Bd. LIII, S. 22) erhoben hat.

1) Herr Schönbein hatte in dem durch Behandlung von Silber mit Ozon-Sauerstoff erhaltenen Hyperoxyd 13 p. C. Sauerstoff aufgefunden, während ich in der von mir dargestellten Ozon-Silberverbindung nach einer Untersuchung 2,7 p. C. und nach einer andern, bei welcher neu dargestelltes Material angewendet wurde, 2,4 p. C. Sauerstoff erhielt. Es kann daher über die

Zusammensetzung der von mir erhaltenen Verbindung wohl kein Zweifel obwalten. Eben so ist es einleuchtend, dass es sich hier um zwei ganz verschiedene Verbindungen handelt. Ich erhielt die meine, als ich Ozon-Sauerstoffgas durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak leitete, und Herr Schönbein erhielt die seinige, als er Silberplatten der Einwirkung von Ozon-Sauerstoffgas aussetzte.

2) Was das Ozon-Bleioxyd betrifft, dessen Zusammensetzug ich anders gefunden habe, als die des gewöhnlichen Bleioxyds, so lässt diese allerdings mehrfache Auslegung zu. Ich erhielt es, indem ich durch eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge Ozon-Sauerstoffgas hydroelektrisch durch Zersetzung von Wasser dargestellt hindurchleitete. Es ist neuerdings von französischen Chemikern behauptet worden, dass auf diese Weise dargestelltes Ozon-Sauerstoffgas nicht tauge zu dergleichen Versuchen. Diesem muss ich jedoch ertschieden widersprechen. Es ist allerdings richtig, dass man lange warten muss, bis sich ein Niederschlag bildet, allein man erhält ihn doch und zwar frei von allen Einflüssen der phosphorigen Säure und der Phosphordämpfe, welche den Ozon-Sauerstoff begleiten, wenn es mit Phosphor dargestellt wird. Es bieten sich nun drei Möglichkeiten in Betreff der Bildung des Ozon-Bleioxyds dar: 1) der Ozon-Sauerstoff ist ein Körper, der eine grössere Verwandtschaft zum Blei hat, als der gewöhnliche Sauerstoff, in diesem Fall wird letzterer durch ersteren verdrängt und der entstandene Körper ist einfach eine Verbindung von Blei mit Ozon-Sauerstoff; 2) es verbindet sich das in der Natronlauge aufgelöste Bleioxyd mit Ozon-Sauerstoff. Die erhaltene Verbindung wäre dann PbO, Oz; 3) der Ozon-Sauerstoff oxydirt das Bleioxyd höher, so dass zunächst ein Gemenge von Bleioxyd und Bleihyperoxyd entsteht. Meine Berechnung des Atomgewichts des Ozon-Sauerstoffs beruht auf der ersten Möglichkeit, welche dadurch unterstützt wird, dass das Oxyd, welches eine gelbe Farbe hat, Guajactinctur bläut, sich also auch qualitativ vom Bleioxyd unterscheidet.

3) Herr Schönbein schlägt mir vor, ich möchte mit Salpetersäure dargestelltes Bleihyperoxyd einer Analyse unterwerfen, da er das mit Essigsäure dargestellte nicht für rein hält. Ich muss jedoch in dieser Beziehung bemerken, dass ich deswegen ersteres Oxyd nicht angewendet habe, weil stets das bestaus-

gewaschene immer noch etwas Salpetersäure enthält, wovon man sich überzeugen kann, wenn man es mit Wasserstoffgas in der Hitze behandelt (Pogg. LXXVII, 387).

Neuerdings hat Herr Schönbein unsere Kenntnisse über den Ozon-Sauerstoff wieder durch eine neue Reihe von Erfahrungen erweitert. Er fand neue Körper auf, welche die Eigenschaft haben, den Sauerstoff in diesen eigenthümlichen Zustand zu versetzen oder ihn zu ozonisiren. Unter den anorganischen Körpern gehören hierzu Platin, Gold, Silber, Quecksilber. Von dem Platin habe ich selbst schon vor einiger Zeit (Pogg. LXVII, 375) dargethan, dass wenn man über dasselbe im Zustand von Schwammplatin Sauerstoffgas strömen lässt und es in demselben erwärmt und nachher darin erkalten lässt, es die Eigenschaft erhält, Jodkaliumstärke zu schwärzen. Auch wurde von mir zuerst die Guajaktinctur als Reagens auf Ozon in Vorschlag gebracht (S. m. Abh. über Guajakharz in dems. Bd. von d. Ann. von Pogg.). Als Reagentien für den Ozon-Sauerstoff können gegenwärtig aufgeführt werden: Jodkaliumstärke, weingeistige Guajaktinctur, Indigolösung und Schwefelwasserstoff, welches durch Ausscheidung des Schwefels wirkt. Gerade im Gegensatz mit dem Verhalten der schwer oxydirbaren Metalle ergiebt sich nach den Versuchen von Herrn Schönbein das der leicht oxydirbaren, wie Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Eisen, Antimon und Arsenik. Sie bringen keine Bläuung der Guajaktinctur hervor. Im Gegentheil aber wird von jenen gebläute Guajaktinctur beim Schütteln mit genannten Metallen entfärbt.

In Betreff dieser letzten Reactionen habe ich am Zink einige Beobachtungen gemacht, welche uns das Verhalten desselben von einer entgegengesetzten Seite zeigt. Ich hatte vor einiger Zeit Beobachtungen angestellt über die Reaction des atmosphärischen Ozon-Sauerstoffgases (Pogg. 82, 158). Bei dieser Gelegenheit hatte ich beobachtet, dass diese Reactionen am stärksten eintreten früh vor Sonnenaufgang, also zur Zeit, wo die atmosphärische Feuchtigkeit sich niederschlägt. Da nach den Beobachtungen von Philipps zu derselben Zeit auch ein Maximum der Luftelektricität eintritt, so war es mir wahrscheinlich, dass die stärkere Reaction hiermit in Einklang zu bringen sei. Um mich hierüber weiter zu belehren, stellte ich den Versuch so an, dass ich Papier mit Jodkaliumstärke befeuchtet auf Zinkplatten legte,

in der Meinung, dass das Metall als Leiter der Elektricität die Reaction verstärken würde. Die Jodkaliumstärke, war auf folgende Weise angefertigt worden. 32 Gran Stärke wurden mit gleichviel dem Gewicht nach Wasser befeuchtet. Hierauf wurden 4 Unzen Wasser zum Sieden gebracht und die Stärke damit übergossen. Der Flüssigkeit wurden jetzt 3 Gran Jodkalium hinzu gefügt und sie hierauf nochmals aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in einem mit einem Glasstöpsel versehenen Glase zum Gebrauch aufbewahrt. Die Versuche wurden so angestellt, dass Stücke schwedischen Filtrirpapiers mit besagter Flüssigkeit benetzt Abends 7 Uhr auf die Zinkplatten gelegt und diese die Nacht hindurch in einem am Hause gelegenen Garten der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt wurden. Den andern Morgen früh um 7 Uhr wurden die Papiere in Augenschein genommen. Ich fand nun, dass unter diesen Umständen die Reaction bei weitem stärker ausfiel. Das Papier war ganz mit violetten Flecken von Jodstärke übersäet. In derselben Zeit hatte ich einen entsprechenden Versuch in meinem Zimmer angestellt. Hier zeigte sich nur eine ganz schwache Reaction. Ich war anfänglich der Meinung, dass diese stärkere Reaction lediglich Wirkung der atmosphärischen Elektricität sei, welche im Freien bedeutender sein musste, als in eingeschlossenen Räumen. War diess der Fall, so musste ein gleicher Erfolg mit andern Metallen erhalten werden. Zu dem Ende wiederholte ich diesen Versuch mit folgenden Metallen. Sie wurden in runden Platten von der ungefähren Grösse eines halben Guldenstücks angewendet.

1) Es wurde eine solche Eisenplatte mit Papier, getränkt mit obiger Jodkaliumlösung, belegt den Abend um 7 Uhr im Garten der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt. Als ich den andern Morgen um 7 Uhr das Papier betrachtete, fand ich keine Reaction von Jodstärke, aber das Papier war überzogen mit Flecken von Eisenoxyd.

2) Eben so verfahren mit Silber. Keine Reaction.

3) Mit Zinn. Keine Wirkung.

4) Mit Blei. Auf der unteren Seite des Papiers, da, wo es unmittelbar mit dem Blei in Berührung gewesen war, fanden sich schwache violette Stellen. Als der Versuch wiederholt wurde, gab er dasselbe Resultat.

5) Mit Kupfer. Keine Wirkung.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass die stärkere Reaction bei Anwendung der Zinkplatte nicht als die Wirkung der atmosphärischen Elektricität zu betrachtet ist, sondern zurückzuführen ist auf die Wirkung chemischer Verwandtschaftskräfte. Um mich hierüber zu vergewissern, wurde der Versuch auf folgende Weise abgeändert. Ueber Wasser, welches sich in einer Porcellanschale befand, wurde auf einem cylinderförmigen Gläschen eine Zinkplatte gelegt und hierauf ein Papier, befeuchtet mit obiger Jodkaliumstärkelösung ausgebreitet, hierüber wurde hierauf eine von Innen mit Wasser angefeuchtete Glasplatte gestellt. Die Vorrichtung blieb so von Nachmittag 4 Uhr bis den anderen Morgen um 8 Uhr stehen.

Als ich um diese Zeit das Papier betrachtete, fand ich eine noch stärkere Reaction, als die, welche ich im Vorigen beobachtet hatte.

Die bisherigen Versuche mit Zink waren mit einer Platte gewöhnlichen Zinks, hergenommen von einer voltaischen Säule, angestellt worden. Sie wurden nun wiederholt mit einer Platte von amalgamirtem Zink und einer von destillirtem Zink. Der Erfolg war genau derselbe. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich die Zersetzung des Jodkaliums auf Rechnung der Oxydation des Zinks schreibe, und die grössere Wirkung im Freien und unter der Glasplatte der Feuchtigkeit der Luft zurechne, welche die Oxydation begünstigen musste. Es ist einleuchtend, dass wenn die Feuchtigkeit der Atmosphäre die Reaction begünstiget, diese im Zimmer geringer ausfallen musste, als im Freien, besonders in einem Garten voller Bäume und Gesträuche.

Als ich die Oberfläche des Zinks beobachtete an den Stellen, wo das Papier gelegen hatte, fand ich, dass sich daselbst ein dünner weisser Ueberzug gebildet hatte. Da sich nun auf der Oberfläche des Zinks in der atmosphärischen Luft unter Einwirkung von Kohlensäure basisches kohlensaures Zinkoxyd bildet, so habe ich diesen Versuch wiederholt unter Ausschliessung der Wirkung der Kohlensäure, indem ich in dieselbe Porcellanschale verdünnte Kalilauge that und die innern Wandungen der Glasglocke mit dieser Flüssigkeit befeuchtete. Als ich unter diesen Umständen den Versuch wiederholte, fand nicht die geringste Verschiedenheit im Erfolg statt.

Es war mir nun darum zu thun, mich noch auf andere Weise von der oxydirenden Wirkung des Zinks zu überzeugen. In dieser Absicht legte ich nasse Streifen Lakmuspapier auf Zinkplatten, nämlich auf Platten von gewöhnlichem Zink, amalgamirtem und destillirtem, und zwar so, dass das eine Ende des Papiers sich noch in einer Schale, gefüllt mit destillirtem Wasser, befand, um es fortwährend feucht zu erhalten. Indem so der Feuchtigkeitszustand des Papiers erhalten wurde, fand ich nach Verlauf von einigen Stunden dasselbe durchzogen mit rothen Stellen. Mein erster Gedanke war, dass hier das Zink ozonisirend auf den Sauerstoff der Luft gewirkt habe und dass hierdurch Salpetersäure erzeugt worden sei. Es war jedoch auch möglich, dass sich secundäre Ketten gebildet haben und dass in Folge dieser diese saure Reaction eingetreten war. War letzteres der Fall, so musste unter gleichen Umständen auch die entgegengesetzte Reaction, nämlich die alkalische, erhalten werden. Es wurden daher dieselben Platten unter gleichen Umständen mit Streifen von nassem Curcumä- und gerötheten Lakmuspapier belegt. Hier bemerkte ich nun nach Verlauf von einigen Stunden ebenfalls eine alkalische Reaction. Es fanden sich auf dem Curcumäpapier braune Flecken und auf dem gerötheten Lakmuspapier blaue. Das Zink hatte also hier als Kette gewirkt Die Ausscheidung der Jodstärke durch das Zink ist dieselbe Erscheinung, wie die welche man beobachtet, wenn man Jodkaliumstärke zwischen zwei Platindrähte bringt, welche als Elektroden dienen, wo an der positiven sich das Jod ausscheidet und daselbst eine Schwärzung hervorbringt, während die andere Elektrode unverändert bleibt. Auf der ganzen Oberfläche des Zinks sind daher Stellen anzunehmen, welche als positive und negative Elektroden wirken. Dieser Versuch hat für die elektrochemische Theorie eine nicht geringe Tragweite. Zuvörderst widerlegt sich hierdurch die Ansicht, dass das amalgamirte Zink desswegen so stark wirke, weil durch die Amalgamation die Entstehung secundärer Ketten verhütet sei, zweitens widerspricht sie unserer chemischen atomistischen Richtungstheorie, nach welcher in der Kette alle Sauerstoffatome mit dem Gesicht dem Zink zugewendet sind. Dagegen eröffnet sich offenbar eine Analogie mit der Reibungselektricität, wo auch zugleich beide Elektricitäten auftreten. Denken wir uns eine gewöhnliche

Elektrisirmaschine so eingerichtet, dass das Reibzeug in leitender Verbindung mit dem Conduktor steht, so lässt sich eine vollkommene Analogie mit einer einfachen Kette nachweisen. Die beiden sich reibenden Körper sind das Zink, an dessen Oberfläche ebenfalls beide Elektricitäten auftreten. Das Kupfer der Kette ist der Conduktor, welcher durch die Verbindung mit dem Reibzeug negative Elektricität erhält und die leitende Flüssigkeit ist die Luft, durch welche die positive Elektricität zum Conduktor übergeführt wird.

Schliesslich will ich noch einige hierher gehörende Beobachtungen mittheilen. Zwischen dem Reibzeug einer Maschine und der Glasfläche verbreitet sich offenbar während dem Drehen ein starker Ozongeruch. Ich habe nun versucht, durch entgegengehaltenes Papier, angefeuchtet mit Jodkaliumstärke, eine Reaction zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang. Metalldrähte von Platin, Eisen und Kupfer, vorn zugespitzt und an dem Conduktor derselben Maschine befestigt, brachten sehr bald beim Drehen der Maschine auf demselben Reactionspapier, als es unter die Spitzen in einer Entfernung, bei welcher kein Funke überspringen konnte, gelegt wurde, violette Stellen von Jodstärke hervor. Wurde hingegen ein nasser Bindfaden an dem Conduktor befestiget und unter diesen das Reactionspapier gelegt, so konnte durch Drehen der Maschine keine Wirkung hervorgebracht werden.

So weit ich jetzt Einsicht in diese Erscheinungen habe, halte ich noch an der früher von mir (d. Journ. Bd. LIII, S. 58) ausgesprochenen Ansicht fest, dass es zwei Arten oder Modificationen von Sauerstoff giebt, die thermische d. i. unser gewöhnlicher Sauerstoff und die elektrische, d. i. der Ozon-Sauerstoff.

Würzburg, den 22. September 1852.

XXXIX.

Ueber das Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Verbreitung.

Von

Stevenson Macadam.

(*Chemic. Gazette* 1852, *pg.* 281.)

Chatin ist der Meinung, dass in der Atmosphäre, im Regenwasser und im Erdboden eine bestimmbare Menge von Jod vorhanden ist, dass aber die Menge nach den Landstrichen variirt und dass von der grösseren oder geringeren Menge die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Krankheiten, des Kropfes und Kretinismus, abhängt.

Die unverkennbare Wichtigkeit dieses Verhältnisses, besonders wenn die Folgerungen Chatin's durch die angestellten Versuche strengwissenschaftlich könnten bewiesen werden, hat mich im vergangenen Sommer zu einer Reihe von Analysen hinsichtlich des allgemeinen Vorkommens von Jod geführt; die Nachforschungen waren hauptsächlich auf die atmosphärische Luft und auf Regenwasser gerichtet, veranlassten aber gleichzeitig die Auffindung von Jod in einem Theil des Pflanzenreichs, in welchem es zur Zeit noch nicht nachgewiesen war.

Da Chatin keine genauere Beschreibung seiner Methode giebt, und nur von der guten Wirkung der kaustischen und kohlensauren fixen Alkalien spricht, welche die Verflüchtigung der Jodverbindungen verhindern und die Ausziehung des Jods aus Ackerland erleichtern, glaubte ich, dass die Anwendung der Alkalien in ausgedehnter Weise stattgefunden habe, und bediente mich demgemäss bei meinen ersten Versuchen der freien Oxyde zur Bindung des Jod.

Die Reihe wurde mit Prüfung der Atmosphäre eröffnet; nach der getroffenen Anordnung musste die Luft durchströmen

1) eine Röhre mit Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen waren;
2) eine Woulf'sche Flasche mit ungefähr 3 Unzen verdünnter Natronlauge.

Durch diesen Apparat wurde während einiger Stunden des Vormittags ein ununterbrochener Luftstrom getrieben, desgleichen am Nachmittag mit Vertauschung der Natronlauge gegen Kalilauge: das Stärkepapier zeigte, auch beim Befeuchten mit reinem Wasser, nicht die geringste Färbung; die alkalischen Flüssigkeiten dagegen liessen bei Behandlung mit Stärke und Salpetersäure eine deutliche, wenn auch schwache Jodreaction bemerken. So schien das Experiment den gehofften Erfolg zu haben, allein wenn die ursprünglichen Materialien sorgfältig geprüft wurden, ergab sich darin gleichfalls ein Jodgehalt.

Um der Quelle, aus der das Jod stammte, auf die Spur zu kommen, analysirte ich Proben der Potasche, der Soda und des Kalkes, welche zur Darstellung obiger Lösungen gedient hatten, und entdeckte in allen dreien eine wahrnehmbare Menge von Jod — um nichts weniger waren die aus andern Händen bezogenen Materialien jodhaltig.

Die gestellte Frage über die Beschaffenheit der Luft fand somit in vorliegendem Experiment keine genügende Beantwortung, da höchstens eine Vermehrung des Jods in den verwendeten Reagentien anzunehmen war; bei dem folgenden Versuch wurden die Alkalien ausser Acht gelassen und die Luft strömte

1) durch eine Röhre mit Papierstreifen, welche man, mit Stärke bestrichen, etwas feucht hielt;
2) durch eine Gasflasche, welche in einer Frostmischung stand;
3) durch eine Gasflasche mit salpetersaurer Silberlösung.

Nach fünfstündigen Durchleiten vom Mittag an hatten sich die Papierstreifen nicht im Geringsten geändert; in der kaltgehaltenen Gasflasche (No. 2) hatte sich ungefähr $^1/_4$ Unze Flüssigkeit gesammelt, welche neutral reagirte und mit Stärke, salpetrigsaurem Kali und Salzsäure keine Spur Jod erkennen liess; mit denselben Reagentien gab auch die Silberlösung, nachdem sie etwas eingeengt, mit Schwefelwasserstoff vom Silber und durch vorsichtiges Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit war, nicht die mindeste Bläuung und ich schloss daraus, dass die bedeutende Luftmenge, welche durch den Apparat geströmt war, kein nachweisbares Quantum Jod enthalten habe.

Die jetzt beschriebenen Versuche wurden zu Arthur's Seat angestellt; die negativen Resultate veranlassten mich zur

Wiederholung in grösserem Maassstabe, wozu mir die Gelegenheit vom Besitzer der Kinneil-Eisenwerke zu Borrowstowness mit Benutzung des Gebläserecipienten gegeben ward. Vermittelst eines Hahnes und biegsamen Rohres leitete ich nun die Luft vom Recipienten

1) durch eine weite Röhre, mit Stärkepapier gefüllt;
2) durch eine Condensationsröhre, welche in einer Frostmischung stand und mit einer Kugel für die Flüssigkeit versehen war;
3) durch ein hohes Gefäss, angefüllt mit Bimssteinstückchen und wenig Eisenfeile, nebst hinlänglichem Wasser zum Bedecken derselben;
4) durch ein ähnliches Gefäss mit Bimsstein, Bleischnitzeln und Bleizuckerlösung;
5) durch ein Condensationsrohr mit Kugel in einer Frostmischung.

Mit einer Pressung von 3 Pfund auf den Quadratzoll (engl.) liess man die Luft vier volle Stunden hindurchgehen, worauf der Apparat auseinander genommen, der Inhalt der Gefässe in Flaschen gut verschlossen und das Ganze nach Edinburg zur Analyse gebracht wurde.

Die Papierstreifen hatten sich kaum merklich gefärbt und gaben mit reinem Wasser befeuchtet durchaus keine Röthung; die Flüssigkeit in den Condensatoren 2 und 5 enthielten keine Spur Jod, der Inhalt des Gefässes 3 verhielt sich nicht anders, als er auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, als ferner das Filtrat unter Zusatz von $^1/_2$ Unze einer Lösung von kohlensaurem Kali aus Weinstein, welches durch das sorgfältigste Experiment als jodfrei erkannt war, bis auf $^1/_4$ Unze verdampft und wie oben geprüft wurde; das Gefäss No. 4 endlich mit der Bleilösung, welche wie die vorerwähnte Silberlösung behandelt wurde, gab auch nicht die leiseste Andeutung von aufgenommenem Jod.

Ungeachtet des grossartigen Massstabes also, nach welchem ein Volum von nicht weniger denn 4000 Cubikfuss durch den Apparat geleitet worden waren, habe ich die Angaben von Chatin nicht bestätigen können, aber doch bin ich nicht geneigt, dieselben für unzuverlässig zu erklären und beabsichtige, durch

einen dauerhafter construirten Apparat wenigstens 100,000 Cubikfuss Luft strömen zu lassen.

Neben vorliegender Arbeit untersuchte ich gleichzeitig das in den letzten 2 Monaten zu Edinburg gefallene Regenwasser; zu dem Zweck fügte ich zu 3 Gallonen Regenwasser einige Unzen Bleizuckerlösung, filtrirte nach 24 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, fand aber nach der beschriebenen Methode kein Jod. Insofern das Jodblei in Wasser nicht unlöslich ist und darum in dem Filtrat sich finden konnte, wurde das Ganze bis auf 1 Unze verdampft, aber ohne besseren Erfolg auf Jod geprüft. Ein zweites Experiment wurde mit gleicher Wassermenge unter Vertauschung der Bleilösung gegen salpetersaures Silberoxyd angestellt, und nach 24stündigem Stehen der Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt, aber weder dieser noch die Lösung enthielt eine Spur Jod. Ein drittes Experiment mit Wasser, das auf den Shetlandsinseln zu Unst gefallen war, ergab dasselbe negative Resultat.

Wohl eingedenk, dass in Folge der Wasserverdampfung von der Oberfläche des Meeres Theilchen von den darin aufgelösten Salzen in die Lüfte emporgehoben und vertheilt werden, um mit dem Regen landeinwärts niederzufallen, und dass demnach Jod, wahrscheinlich als Jodnatrium, in der Atmosphäre enthalten ist, glaubte ich anfänglich für die Bestätigung der Chatin'schen Beobachtungen sichern Erfolg hoffen zu dürfen, wenn ich das der See so benachbarte Edinburg und noch mehr das vom Ocean rings umgrenzte Unst zum Schauplatz meiner Untersuchungen wählte — aber bei Ueberlegung, was für ein kleiner Bruchtheil von Jod im Meerwasser enthalten ist, wie viele Gallonen nöthig sind für eine schwache Reaction, welche von $^1/_{500000}$ eines Grans Jodalkali hervorgebracht wird, und bei der Annahme, dass mit den aufsteigenden Wasserdämpfen die Salze in denselben Verhältnissen, als sie im Seewasser gelöst sind, fortgerissen werden, ist es klar, dass viele Hundert Gallonen Regenwasser müssen verdampft werden, ehe auch nur die geringste Menge Jod im Rückstand aufzufinden ist.

Eingangs dieser Abhandlung ist des Jodvorkommens in Pottascheproben Erwähnung gethan — die erst untersuchten waren Muster von den in Edinburg verkäuflichen Sorten; später wurden

von Glasgow ächte und authentisirte Proben sowohl gereinigter als roher Potasche bezogen.

Die Engländer befriedigen ihren Bedarf an diesem Artikel hauptsächlich in Canada und den Vereinigten Staaten, und bei der Einfuhr enthalten sie manche fremde Beimischung — darunter entdeckte ich Jod. Diesen Stoff auszuscheiden und zu erkennen verfährt man am einfachsten so, dass eine grosse Quantität der Potasche mit möglichst wenig Wasser erhitzt, nach dem Abkühlen die Lösung filtrirt, zur Trokne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist kochend ausgezogen und das Filtrat abermals verdampft wird — dieses letzte Residuum gab in wässeriger Lösung bei der Stärkeprobe eine deutliche Jodreaction.

Die Gegenwart des Jods in Potaschesorten schien mir eine allgemeinere Verbreitung desselben im Pflanzenreich, als man gewöhnlich annimmt, anzuzeigen. Die amerikanische Waare aus Canada und den Freistaaten wird vorzüglich aus der Holzaschenlauge der Waldbäume gewonnen; aber obwohl bei weitem der grösste Theil so erzeugt wird, so sind doch die Producenten in Anwendung der Pflanzen nicht sehr gewissenhaft, und werfen was ihnen in den Weg kommt, wenn es nur brennt, in das Feuer. Der Behauptung, dass in den Waldbäumen Jod vorhanden ist, könnte somit eingewendet werden, dass der Gehalt an diesem Element von den saftigen Kräutern und Sträuchern und nicht von den Bäumen selbst abstamme — aber das Bedenken ist beseitigt, wenn in der Lauge der Meilerkohle eine unverkennbare Spur Jod gefunden wird, und nach meinen Versuchen enthält die hierorts verkäufliche und gebräuchliche Kohle von Eichen mit wenig Birken, Ulmen und Eschen in der That jenes Halogen.

Die Menge muss in den Waldbäumen vergleichungsweise gering sein; bei Untersuchung der Potaschen ist man geneigt, die unbedeutende Masse zu vergessen, in welche ein gewaltiger Holzstoss bei Austreibung der organischen Bestandtheile, bei der Veraschung, zusammenfällt. Soweit ein Schluss aus qualitativen Versuchen erlaubt ist, beträgt der relative Jodgehalt der Waldbäume um vieles weniger, als in den auf Sumpfland gewachsenen saftreichen Pflanzen.

Schliesslich die Bemerkung, dass ich gegenwärtig bemüht bin, verschiedene in der sumpfigen Umgebung von Edinburg wachsende Pflanzen in derselben Absicht zu untersuchen; zu dem

Zweck werden die Pflanzen getrocknet und vorsichtig verbrannt oder vielmehr nur verkohlt; der Rückstand wird fein gepulvert, mit Wasser behandelt und auf's Filter geworfen, die klare Lösung verdampft und nochmals wie die Potasche geprüft. In allen Fällen wurde nach der Methode von Dr. Price, nämlich mit Anwendung von salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, verfahren und konnten bisweilen Spuren von Jod aufgefunden werden, welche nach den gewöhnlichen Methoden nicht angezeigt wurden.

Folgende Pflanzen, von denen es jetzt noch unbekannt war, enthalten Jod:

Myosotis palustris, Mentha sativa, Menyanthes trifoliata, Equisetum limosum, Ranunculus aquatilis, Potamogeton densus, Chara vulgaris;

in anderweitigen Pflanzen bestätigte sich das Vorkommniss, wie in *Iris pseudacorus* und *Phragmites communis*. Wie ich in den Potaschen Jod fand, so habe ich auch deutliche Anzeigen von Brom in der rohen Waare erhalten. Leider sind unsere Reactionen auf Brom um so viel unempfindlicher als auf Jod, dass man mit sehr bedeutenden Mengen arbeiten muss, ehe die Probe zuverlässig ist. Ueber die Gegenwart in Bäumen ist kein Zweifel; in grösserer Menge wird es in den saftreicheren Pflanzen zu finden sein, aber die wenigen zur Zeit angestellten Versuche sind nur bei amerikanischer Potasche von Erfolg gewesen.

XL.

Ueber die Einwirkung von Baryt und Strontian auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr.

Von

E. J. Chapman.

Alle Chemiker sind mit der Thatsache vertraut, dass Titanverbindungen vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme der Boraxperle eine dunkle Amethystfarbe ertheilen und dass die Perle mit schwachbläulicher Färbung opak wird, wenn man sie

sodann einen Augenblick der Spitze der Oxydationsflamme aussetzt, wobei sich Titansäure bildet und zum Theil ausscheidet.

Diese Reaction findet nicht statt bei Anwesenheit von Baryterde. Wenn z. B. eine hinreichende Menge Titansäure mit Borax geschmolzen wird, so dass die Perle, in der Reduktionsflamme behandelt, nach dem Abkühlen fast schwarz erscheint, so wird die Farbe der Perle durch einen Zusatz von Baryt nicht verändert, aber es ist nun nicht mehr möglich, durch die Oxydationsflamme oder durch Flattern die leicht blaue Färbung mit Durchscheinenheit hervorzurufen.

Die Färbung kann allmählich zum Verschwinden gebracht werden, aber es tritt keine Fällung von Titansäure und somit keine Durchscheinenheit ein. Eine vergleichungsweise geringe Menge Baryt äussert einen bedeutenden Einfluss auf die Reaction und mit einer grössern Quantität ist die Reaction vernichtet und die Bildung eines milchigblauen Emails verhindert — natürlich darf man die Boraxperle mit Baryt nicht übersättigen, indem dieser in grossem Ueberschuss von selbst ein Email bildet.

Nach meinen Versuchen wirken mit Ausnahme von Strontian andere Substanzen wie Kali, Lithion, Kalk, Magnesia, Zinkoxyd, Thonerde, Kieselsäure u. s. w. nicht auf die Reaction ein; Strontian indessen verändert dieselbe um Vieles weniger als Baryt, indem zu Erreichung desselben Erfolgs eine viel grössere Menge erforderlich ist.

Der Grund dieser Eigenthümlichkeit ist nicht leicht anzugeben; das Glas kann nach Zusatz der wirksamen Substanz ebenso hell und farblos (oder bei mehr Titansäure hellgelb) geblasen werden, als vorher, obgleich man es nicht mehr opak zu flattern im Stande ist. Findet die Erscheinung vielleicht in folgender Annahme eine Erklärung, dass titansaures Natron eine höhere oder länger dauernde Temperatur zu seiner Bildung vor dem Löthrohr erfordert, als titansaurer Baryt, und dass demnach in dem reinen Boraxglas der Theil der Titansäure, welchen aus dem Oxyd oder Sesquioxyd des Metalls die kurze Einwirkung der Oxydationsflamme erzeugt, sichtbar wird, während derselbe Theil im Barytglas sogleich nach der Entstehung mit der Basis sich verbindet und ein durchsichtiges Salz bildet?

Die hier beschriebenen Resultate erhält man übrigens viel schärfer, wenn statt der gemischten Borate reiner borsaurer Baryt angewendet wird.

XLI.

Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia.

Von

H. Rose.

(Berichte der Berliner Akademie.)

Die meisten borsauren Verbindungen, welche untersucht worden sind, sind durch Fällung der Auflösungen des gewöhnlichen Borax hervorgebracht worden. Will man aber die Zusammensetzung der borsauren Verbindungen mit denen der kohlensauren vergleichen, so darf man nicht die durch neutrale kohlensaure Alkalien erzeugten Niederschläge mit denen zusammenstellen, welche durch Borax erzeugt sind, der ein saures Salz ist, und den doppelt-kohlensauren Alkalien entspricht. Vergleicht man aber das Verhalten der Auflösung des neutralen Borax mit dem der Auflösungen neutraler kohlensaurer Alkalien, namentlich zu den Auflösungen der neutralen Salze der alkalischen Erden, so wird man eine überraschende Aehnlichkeit nicht verkennen können.

Werden die Auflösungen neutraler Kalkerde- oder Baryterdesalze durch die Auflösungen des neutralen Borax (des einfachborsauren Natrons) gefällt, so erhält man in der That neutrale borsaure Kalk- und Baryterde. Die erhaltenen Fällungen, ohne ausgewaschen zu werden, zwischen Fliesspapier gepresst, enthalten keine Kohlensäure, aber durchs Trocknen bei 100° ziehen sie wie der wasserhaltige neutrale Borax, etwas Kohlensäure aus der Luft an, die sie aber beim Glühen verlieren. Die neutrale borsaure Kalkerde enthält bei 100° C. 2 Atome Wasser, von denen sie bei 200° C. die Hälfte, und bei 300° C. drei Viertel verliert. Die neutrale borsaure Baryterde ist bei 100° C. nur mit

einem Atom Wasser verbunden, und nur wenn sie heiss gefällt worden ist, enthält sie sonderbarer Weise mehr Wasser. Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser wird sowohl die neutrale borsaure Kalkerde als auch die neutrale borsaure Baryterde wesentlich nicht verändert, sie ziehen dabei nur etwas mehr Kohlensäure an, aber wegen der Löslichkeit derselben in Wasser kann das Auswaschen nicht einmal so lange fortgesetzt werden, bis das Waschwasser keinen Chlorgehalt mehr zeigt, wenn die Fällung vermittelst Chlorcalciums oder Chlorbaryums geschah. Nur durch das Fällen bei der Kochhitze des Wassers, und durch das Auswaschen mit heissem Wasser kann beiden, besonders der neutralen borsauren Kalkerde, eine geringe Menge Borsäure entzogen werden.

Der neutrale Borax verhält sich also gegen die Salze der alkalischen Erden wie neutrales kohlensaures Alkali, welches mit denselben neutrale kohlensaure Verbindungen erzeugt.

Das Verhalten des gewöhnlichen Borax oder des zweifach-borsauren Natrons gegen die Salze der alkalischen Erden ist von dem der zweifach-kohlensauren Alkalien gegen dieselben verschieden. Diese fällen nur einfach-kohlensaure Verbindungen, aber die Niederschläge, welche durch Borax erzeugt werden, sind als saure Salze zu betrachten, obgleich von weniger saurer Zusammensetzung als das angewandte borsaure Alkali. Ein Theil der Borsäure wird durchs Wasser ausgetrieben; aber das entstandene Hydrat der alkalischen Erde verbindet sich so innig mit der gefällten zweifach-borsauren Erde, dass es keine Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es sind dies also ähnliche Verbindungen eines Borats mit einem Hydrate, die durch eine gegenseitige Verwandtschaft der Einwirkung des Wassers mit einer gewissen Hartnäckigkeit widerstehen, wie wir Verbindungen von Carbonaten mit Hydraten kennen, bei denen dies ebenfalls der Fall ist. Nur enthalten diese Verbindungen neutrale Carbonate, während auch saure Borate sich mit Hydraten verbinden, und selbst durch hohe Temperaturen den Wassergehalt nicht verlieren.

Wird ein neutrales Kalkerdesalz durch Borax in der Kälte gefällt, so fällt die Verbindung

$$3\dot{C}a + 5\ddot{B} + 8\dot{H} \text{ (oder } 9\dot{H}).$$

Sie kann als eine Verbindung von neutraler und von zweifach-borsaurer Kalkerde mit Krystallwasser,

$$\dot{Ca}\ddot{B} + 2(\dot{Ca} + 2\ddot{B}) + 9\dot{H} \text{ (oder } 8\dot{H})$$

angesehen werden, aber wahrscheinlicher besteht sie aus zweifach-borsaurer Kalkerde mit Kalkerdehydrat, und zwar nach der Formel

$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + 3\dot{H}) + \dot{Ca}\dot{H} + \dot{H}$$

zusammengesetzt. Diese Ansicht wird besonders durch das Verhalten der Verbindung bei höheren Temperaturen unterstützt, welche nicht im Stande sind, das Wasser aus derselben zu vertreiben, welches erst beim Glühen daraus verjagt wird. Die Zusammensetzung der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen ist folgende:

$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + 3\dot{H}) + \dot{Ca}\dot{H} + \dot{H} \text{ bis } 100^{\circ}\text{ C.}$$
$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + \dot{H}) + \dot{Ca}\dot{H} + \dot{H} \text{ bis } 200^{\circ}\text{ C.}$$
$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + \tfrac{1}{2}\dot{H}) + \dot{Ca}\dot{H} + \dot{H} \text{ bis } 300^{\circ}\text{ C.}$$
$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B}) \quad + \dot{Ca} \text{ geglüht.}$$

In dem geglühten Salze, welches kein Wasser enthält, kann freie Kalkerde nicht neben zweifach-borsaurer Kalkerde angenommen werden. Die geglühte Verbindung ist daher:

$$3\dot{Ca} + 5\ddot{B}.$$

Durch das Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indessen wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht lange fortgesetzt werden kann, wird noch mehr Borsäure ausgeschieden, und sie hat dann die Zusammensetzung

$$3(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + 3\dot{H}) + \dot{Ca}\dot{H}.$$

Wenn das Waschwasser zuletzt eine fast reine Auflösung von borsaurer Kalkerde ist, wird durch dasselbe ein braungelber Niederschlag von Silberoxyd in einer salpetersauren Silberoxydlösung, wie durch eine verdünnte Boraxlösung hervorgebracht.

Wird eine Boraxlösung mit der Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes in der Kochhitze vermischt, so wird der Fällung noch etwas mehr Borsäure entzogen, und sie hat dann bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung

$$5(\dot{Ca} + 2\ddot{B} + 3\dot{H}) + 2\dot{Ca}\dot{H}$$

In der Auflösung eines neutralen Baryterdesalzes wird durch eine Lösung des gewöhnlichen Borax in der Kälte eine ähnliche Fällung wie in einem Kalkerdesalze hervorgebracht. Sie hat die Zusammensetzung

$$5(\dot{B}a + 2\ddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{B}a\dot{H} + \dot{H}$$

Durchs Auswaschen mit kaltem Wasser, welches indessen wegen der Löslichkeit der Verbindung nicht sehr lange fortgesetzt werden kann, wird sie, ausser dass sie etwas Kohlensäure aufnimmt, nicht wesentlich verändert. Durch den Einfluss von erhöhten Temperaturen verändert sie sich folgendermaassen:

$5(\dot{B}a + 2\ddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{B}a\dot{H} + \dot{H}$ bei 100° C.
$5(\dot{B}a + 2\ddot{B} + \dot{H}) + \dot{B}a\dot{H} + \dot{H}$ bei 200° C.
$5(\dot{B}a + 2\ddot{B}) + \dot{B}a\dot{H} + \dot{H}$ bei 300° C.
$5(\dot{B}a + 2\ddot{B}) + \dot{B}a$ oder vielmehr $3\dot{B}a + 5\ddot{B}$ geglüht.

Selbst durch Einwirkung kochender Auflösungen von einem Baryterdesalze und von gewöhnlichem Borax wird die Verbindung

$$5(\dot{B}a + 2\ddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{B}a\dot{H} + \dot{H}$$

gefällt, so dass diese von einer gewissen Beständigkeit zu sein scheint. Indessen wurde in der heiss gefällten Verbindung etwas weniger Borsäure gefunden, doch nicht so viel weniger, dass deshalb ein anderes atomistisches Verhältniss zwischen Borsäure und Baryterde müsste angenommen werden.

In Auflösungen neutraler Strontianerdesalze wird durch die Lösung des gewöhnlichen Borax in der Kälte die Verbindung $5(\dot{S}r + 2\ddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{S}r\dot{H} + 3\dot{H}$ erzeugt, deren gefundene Zusammensetzung indessen nicht ganz mit dieser berechneten Formel übereinstimmt, indem diese etwas mehr Strontianerde voraussetzt, als wirklich gefunden worden ist. Durch den Einfluss von erhöhten Temperaturen verändert sich die Zusammensetzung wie folgt:

$5(\dot{S}r + 2\ddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{S}r\dot{H} + 3\dot{H}$ bei 100° C.
$5(\dot{S}r + 2\ddot{B} + \dot{H}) + \dot{S}r\dot{H}$ bei 200° C.
$5(\dot{S}r + 2\ddot{B} + \frac{1}{2}\dot{H}) + \dot{S}r\dot{H}$ bei 300° C.
$5(\dot{S}r + 2\ddot{B}) + \dot{S}r$ oder vielmehr $3\dot{S}r + 5\ddot{B}$ geglüht.

In der Kochhitze wird der Verbindung etwas Borsäue entzogen.

Die Verbindungen der Magnesia mit der Borsäure sind zum Theil schon früher untersucht worden. Da die Verwandtschaft zwischen beiden aber sehr gering ist, so können die Fällungen, die man durch neutralen und durch gewöhnlichen Borax in den Auflösungen der schwefelsauren Magnesia erhält, sehr verschieden zusammengesetzt sein. Der neutrale Borax bringt darin in der Kälte nur einen sehr geringen Niederschlag hervor, der eine Mengung von neutralem Borax mit drittel-borsaurer Magnesia ($\dot{M}g_3\ddot{B}$) oder wahrscheinlicher eine Mengung von zweifach-borsaurem Natron mit borsaurer Magnesia und vielem Magnesiahydrate ist. Wird die Flüssigkeit gekocht, so erfolgt eine starke Fällung, die nach dem Auswaschen eine Mengung oder eine Verbindung von neutralem Borax, borsaurer Magnesia und sehr vielem Magnesiahydrate ist.

Durch die Auflösungen des gewöhnlichem Borax wird die der schwefelsauren Magnesia in der Kälte nicht getrübt, wohl aber durchs Erhitzen, aber dieser Niederschlag löst sich beim Erkalten nach und nach wieder auf. Es kann dann aus der Auflösung ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden, das nach Wöhler und Rammelsberg aus borsaurem Natron und borsaurer Magnesia besteht. Der durchs Erhitzen hervorgebrachte Niederschlag besteht, wenn er nicht ausgewaschen worden ist, aus borsaurem Natron, borsaurer Magnesia und sehr vielem Magnesiahydrate. Es ist bemerkenswerth, wie leicht die borsaure Magnesia durch den Einfluss des heissen Wassers den grössten Theil der Borsäure verliert, dafür sich mit Wasser verbindet, und sich als Magnesiahydrat abscheidet.

XLII.

Untersuchungen über die Spodumene und Petalite.

Von

R. Hermann.

I. Ueber die zur Familie des Spodumens gehörenden Mineralien, namentlich: Spodumen, Achmit und Laumontit.

1. Spodumen.

In neuerer Zeit sind bekanntlich bei Norwik in Massachusets ausgezeichnet schöne Krystalle von Spodumen aufgefunden und von Dana, Hartwel und Hitchcock näher untersucht worden. Da ich die Original-Abhandlungen der genannten Gelehrten nicht besitze, so werde ich nachfolgenden Bemerkungen den von Rammelsberg in Poggendorf's Ann. Bd. LXXXV, pag. 544 gegebenen Auszug jenen Abhandlungen zu Grunde legen.

Fig. 1 stellt einen Krystall von Augit; Fig. 2 einen von Spodumen vor.

Fig. 1.

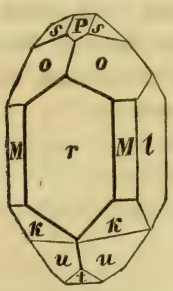
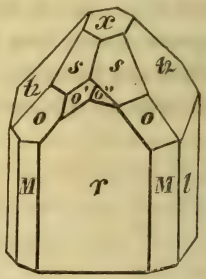


Fig. 2.



Die Abmessungen ergaben:

Augit:	Spodumen:
M : M = 87°6′	M : M = 87°
s : s = 120°38′	s : s = 117°
o : o = 95°36′	o : o = ?
o : r = 118°24′	o : r = 116°

Augit:		Spodumen:	
r : t =	74°1′	x : r =	69°40′
s : r =	103°20′	s : r =	100°30′
		t_2 : t_2 =	79°30′

Spaltbar r vollkommen; M deutlich.

Vorstehende Abmessungen beweisen offenbar, dass Spodumen und Augit gleiche Grundform haben, denn bei den gleichnamigen Flächen sind die Differenzen der Winkel nicht grösser, als sie oft bei isomorphen und homöomorphen Krystallen vorkommen. Aber darauf muss ich aufmerksam machen, dass das schiefe Prisma des Spodumens t_2 nicht mit dem schiefen Prisma z des Augits, und die schiefe Endfläche x des Spodumens nicht mit der Basis t des Augits übereinstimmen können, wie man angenommen hat, weil bei der gewählten Stellung die genannten Flächen nicht an der vordern, sondern an der hintern Seite des Krystalls liegen müssten. Eben so würde die Fläche x des Spodumens nicht als identisch mit der Fläche P des Augits betrachtet werden können, weil, abgesehen von der grossen Differenz der Neigungswinkel beider Flächen zur Hauptaxe, diese Fläche die Endkante des schiefen Prismas s gerade abstumpfen müsste, was, wie aus der Figur ersichtlich, nicht der Fall ist. Man muss daher die Fläche x als eine dem Spodumen eigenthümliche, beim Augite noch nicht beobachtete, schiefe Endfläche betrachten, die die Bezeichnung $+{}^{7}/_{6}\,P\infty$ erhalten würde. Dieselbe schiefe Endfläche kommt, wie später nachgewiesen werden wird, auch beim Laumontit vor.

Die stöchiometrische Constitution der Spodumene erhellt aus nachstehenden Analysen, wobei allerdings viele ältere Untersuchungen, bei denen der Natron-Gehalt des Minerals übersehen worden war, unberücksichtigt bleiben mussten.

No. 1. Spodumen, Sterling. Brush.		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	62,76	32,61		7,78
Thonerde	29,33	13,75		3,28
Eisenoxydul	—			
Kalkerde	0,63	0,18	4,19	1
Talkerde	—			
Lithion	6,48	3,56		
Natron	1,76	0,45		
	100,33			

No. 2. Spodumen, Norwich. Brush.		Sauerstoff.		Proport.
	62,89	32,67		8,04
	28,42	13,28		3,27
	—			
	1,04	0,29	4,06	1
	—			
	5,67	3,12		
	2,51	0,65		
	100,53			

No. 3. Spodumen, Utö. Rammelsberg.

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	65,02	33,78		10,14
Thonerde	29,14	13,61		4,08
Eisenoxydul	—			
Kalkerde	0,50	0,14		
Talkerde	0,15	0,06		
Lithion	5,47	3,00	3,33	1
Natron	0,46	0,11		
K̇	0,14	0,02		
	100,88			

No. 4. Spodumen, Utö. Hagen.

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	65,022	33,79		11,26
Thonerde	26,837	12,53		4,17
Eisenoxydul	0,860	0,19		
Kalkerde	—			
Talkerde	—		3,00	1
Lithion	3,836	2,13		
Natron	2,683	0,68		
Kali	—			
	99,238			

No. 5. Spodumen, Sterzing, Tyrol. Rammelsberg.

		Sauerstoff.		Proport.
Kieselsäure	65,53	34,05		11,01
Thonerde	29,04	13,56		4,38
Eisenoxydul	1,42	0,31		
Kalkerde	0,97	0,26		
Talkerde	0,07	0,03	3,09	1
Lithion	4,49	2,46		
Natron	0,07	0,02		
Kali	0,07	0,01		
	101,66			

Die Spodumene gaben also folgende Sauerstoff-Reihe:

	Ṙ	R̈	S̈i
No. 1.	1	3,28	7,78
„ 2.	1	3,27	8,04
„ 3.	1	4,08	10,14
„ 4.	1	4,17	11,26
„ 5.	1	4,38	11,01

Die Sauerstoff-Proportionen von No. 1 und 2 sind also offenbar = 1 : 3 : 8; von No. 4 und 5 dagegen = 1 : 4,5 : 11. Die heteromeren Moleküle des Spodumens wären demnach:

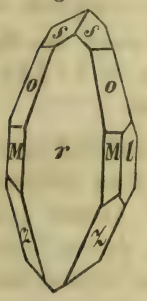
$$(a) = \dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_3$$
$$(b) = 2\dot{R}\,\ddot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3$$

No. 3 dagegen wäre eine Verbindung von a + b. Die nach dieser Formel berechnete Sauerstoff-Proportion von No. 3 wäre = 1 : 4 : 10, welche mit der von Rammelsberg gefundenen = 1 : 4,08 : 10,14 sehr nahe übereinsimmt

2. Achmit.

Es ist schon längst bekannt, dass die Form des Achmits (Fig. 3) mit der des Augits, folglich auch mit der des Spodumens, übereinstimmt.

Fig. 3.



Nach Mitscherlich betragen die Winkel:

$$M : M = 86^{0}56'$$

$$s : s = 119^{0}30'$$

Spaltbar M deutlich; r und l weniger deutlich.

Bei dieser so vollkommenen Uebereinstimmung der Winkel des Achmits und Augits war es um so auffallender, dass die stöchiometrische Constitution beider Mineralien ganz verschieden ist. Jetzt, nachdem wir wissen, dass ganz verschieden zusammengesetzte Körper gleiche Form haben können, verschwindet das Auffallende dieser Erscheinung und wir haben daher nur zu untersuchen, zu welcher Familie der in der Form von Augit krystallisirenden Mineralien der Achmit gehört. Diess erkennt man an der stöchiometrischen Constitution der primitiven heteromeren Moleküle.

Der Achmit von Eger in Norwegen besteht aus:

No. 1. Achmit nach Berzelius.		Sauerstoff.		Proportion.	No. 2. Achmit nach Ström.	Sauerstoff.	Proportion.
Kieselerde	55,25	28,64		10,01	54,27	28,18	11,34
Eisenoxyd	31,25	9,37	9,69	3,38	34,44	10,32	4,16
Manganoxyd	1,08	0,32					
Kalkerde	0,72	0,20	2,86	1	—		
Natron	10,40	2,66			9,74	2,48	1
Glühverlust	—				1,88		
	98,70				100,33		

Rammelsberg überzeugte sich ausserdem, dass der Achmit kein Eisenoxydul, sondern bloss Eisenoxyd enthalte. Doch fand er gegen 3 p. C. Titansäure in diesem Mineral, die demselben in der Form von Titaneisen beigemengt war. Diese fremdartige Beimengung ist wahrscheinlich die Veranlassung, dass die Sauerstoff-Proportionen der Achmite nicht ganz scharf mit denen der Spodumene übereinstimmen. Doch ist es augenscheinlich, dass die Achmite dieselben primitiven heteromeren Moleküle

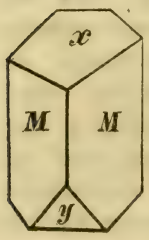
wie die Spodumene haben. Die Analyse No. 1 des Achmits kommt nämlich einer Zusammensetzung nahe, die der Formel $2(\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_3) + (2\dot{R}\ddot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3)$ mithin der heteromeren Formel des Spodumens $=$ (2a + b) entspricht. Diese giebt nämlich die Sauerstoff-Proportion 1 : 3,75 : 9,50, während die Analyse 1 : 3,38 : 10,01 gab. No. 2 dagegen entspricht der Formel $2\dot{R}\ddot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3$ oder der heteromeren Formel des Spodumens $=$ (b), welche die Sauerstoff-Proportion $=$ 1 : 4,5 : 11 giebt, während die Analyse 1 : 4,16 : 11,24 gab.

Der Achmit hat also die Form des Spodumens und besteht aus primitiven heteromeren Molekülen von derselben stöchiometrischen Constitution wie dieses Mineral. Der Achmit gehört demnach zur Familie des Spodumens und kann als ein Natron-Eisen-Spodumen betrachtet werden, in dem das Lithion durch Natron und die Thonerde durch Eisenoxyd vertreten wird.

3. Laumontit.

Es wird wahrscheinlich vielen Mineralogen auffallen, dass hier der Laumontit, ein Mineral, welches bis 17 p. C. Wasser enthält, mit den wasserfreien Spodumenen in eine Familie zusammengestellt wird. Aber es wurde bereits bei vielen Gelegenheiten darauf aufmerksam gemacht, dass der Wassergehalt der Mineralien, in den Fällen, wo das Wasser nicht einen Theil der Basen oder Säuren vertritt, gewöhnlich keinen Einfluss auf die Form der wasserfreien Verbindung ausübt. Wenn also nachgewiesen werden kann, dass die Grundform und die primitiven heteromeren Moleküle des wasserfreien Theils der Laumontite mit denen der Spodumene übereinstimmen, so müssen die Laumontite der Familie der Spodumene beigezählt werden.

Fig. 4.



Was die Form des Laumontits anbelangt, so haben Brooke und Phillips folgende Abmessungen gegeben. Fig. 4.

M : M = 86°5′
x : M = 104°20′
y : M = 113°30′

Spaltbar orthodiagonal vollkommen, klinodiagonal Spuren.

Berechnet man nach vorstehenden Angaben die Neigung der vorderen Schiefendfläche x und der hinteren Schiefendfläche y zur Hauptaxe, so erhält man nach der bekannten Formel:

$$\cos. L = \frac{\cos. w}{\sin. \frac{1}{2} (180^0 - W)}$$

für x $68^0 46'$ zur Hauptaxe,
für y $54^0 19'$ zur Hauptaxe.

Beim Leonhardit ist die Neigung der Fläche y $= 52^0 22'$.

Die vordere Schiefendfläche des Laumontits x stimmt also mit der vorderen Schiefendfläche des Spodumens $+ {}^7/_6 P\infty$, welche unter $69^0 40'$ zur Hauptaxe geneigt ist, nahe überein.

Eben so kommt der Winkel des Hauptprismas des Laumontits: M : M von $86^0 5'$ dem Winkel des Hauptprismas des Spodumens von 87^0 sehr nahe.

Die hintere schiefe Endfläche des Laumontits und Leonhardits: y, von $52^0 22'$—$54^0 19'$ ist offenbar identisch mit der hinteren schiefen Endfläche der Hornblende: t, welche unter $51^0 17'$ zur Axe geneigt ist. Diese Fläche würde daher die Bezeichnung $- 3P\infty$ erhalten. Man sieht also, dass der Laumontit dieselbe Grundform hat wie Augit, Hornblende und Spodumen.

Was die Zusmmensetzung der Laumontite anbelangt, so erhellt sie aus folgenden Analysen.

No. 1. Laumontit, Fundort (?) v. Babo.

		Sauerst.	Proport.
Kieselerde	52.3	27,14	7,91
Thonerde	22,3	10,41	3,03
Kalkerde	12,0	3,43	1
Wasser	14,2	12,62	3,68
	100,8		

No. 2. Laumontit, Phillipsburg, N.-Amerika. Dufrenoy.

		Sauerst.	Proport.
Kieselerde	51,89	26,93	8,06
Thonerde	21,12	9,85	2,95
Kalkerde	11,70	3,34	1
Wasser	15,05	13,33	3,99
	99,86		

No. 3. Laumontit, Cormageur, Savoyen. Dufrenoy.

		Sauerst.	Proport.
Kieselerde	50,38	26,15	8,24
Thonerde	21,43	9,99	3,15
Kalkerde	11,14	3,17	1
Wasser	16,15	14,31	4,51
	98,10		

No. 4. Laumontit, Insel Skye. Connel.

		Sauerst.	Proport.
Kieselerde	52,04	26,98	8,90
Thonerde	21,14	9,85	3,25
Kalkerde	10,62	3,03	1
Wasser	14,92	13,24	4,37
	98,72		

No. 5. Laumontit, Huelgoët. Vogel.				No. 6. Laumontit, Huelgoët. Vogel.		
		Sauerst.	Proport.		Sauerst.	Proport.
Kieselerde	49,0	25,43	9,89	52,467	27,25	10,16
Thonerde	22,0	10,27	3,99	22,561	10,53	3,92
Kalkerde	9,0	2,57	1	9,412	2,68	1
Wasser	17,5	15,55	6,05	15,560	13,66	5,09
Ċ	2,5			100,000		
	100,00					

Untersuchen wir zuerst die Sauerstoff-Proportionen des wasserfreien Theils der Laumontite, so finden wir für Ṙ, R̈ und S̈i:

	Ṙ	R̈	S̈i
No. 1.	1	3,03	7,91
„ 2.	1	2,95	8,06
„ 3.	1	3,15	8,24
„ 4.	1	3,25	8,90
„ 5.	1	3,99	9,89
„ 6.	1	3,92	10,16
Leonhardit	1	4,08	11,10

Die Sauerstoff-Proportionen von No. 1, 2 und 3 sind also offenbar = 1 : 3 : 8. No. 4 ist nahe gleich 1 : 3,50 : 9; No. 5 und 6 sind = 1 : 4 : 10 und Leonhardit ist nahe gleich 1 : 4,5 : 11. Diese Sauerstoff-Proportionen entsprechen also entweder dem heteromeren Moleküle des Spodumens a mit der Sauerstoff-Proportion 1 : 3 : 8, oder verschiedenen Verbindungen dieses Moleküls mit dem Moleküle des Spodumens b. No. 4 wäre nämlich (4a + b) mit der Sauerstoff-Proportion 1 : 3,5 : 9 und No. 5 und 6 wäre (a + b) mit der Sauerstoff-Proportion 1 : 4 : 10, und der Leonhardit wäre (b) mit der Sauerstoff-Prop. 1 : 4,5 : 11.

Der wasserfreie Theil der Laumontite besteht also aus denselben primitiven heteromeren Molekülen wie die Spodumene.

Hierzu treten aber verschiedene Mengen Wasser, welches, da es ohne Einfluss auf die Form blieb, als Hydratwasser zu betrachten wäre.

No. 1 und 2 sind nämlich (a) + 4Ḣ.

No. 3 ist 2(a) + 9Ḣ.

No. 4 ist (4a + b) + 26Ḣ.

No. 5 ist $(a+b) + 15\dot{H}$.
No. 6 ist $(a+b) + 18\dot{H}$.
Leonhardit ist $(b) + 5\dot{H}$.

Die Laumontite sind also, da ihre Form und die primitiven heteromeren Moleküle ihrer wasserfreien Grundmischung mit denen der Spodumene übereinstimmen, ebenfalls als Spodumene zu betrachten, in denen das Lithion durch Kalk vertreten wird und die verschiedene Mengen Wasser aufgenommen haben, ohne ihre Form zu ändern.

Was die systematische Eintheilung der zur Familie des Spodumens gehörenden Mineralien anbelangt, so ist sie sehr einfach. Wie die meisten grösseren Mineralgruppen zerfallen auch die Spodumene, je nachdem sie Wasser enthalten oder nicht, in:

A. Wasserfreie Spodumene,
B. Wasserhaltige Spodumene.

Die wasserfreien Spodumene zerfallen, nach der verschiedenen chemischen Natur ihrer isomorphen Bestandtheile in:

a) Natron-Eisen-Spodumene oder Achmite,
$(\dot{R} = \dot{N}a, \ddot{R} = \ddot{F}e)$
b) Lithion-Spodumene.
$(\dot{R} < \dot{L}i)$

Die wasserhaltigen Spodumene enthalten nur die Gruppe der wasserhaltigen Kalk-Spodumene oder Laumontite, in welcher $\dot{R}$ bloss aus Kalk besteht.

In nachfolgendem Schema sind die Details der Eintheilung enthalten.

Familie: Spodumen.

Monoklinoëdrisch.

C 74°; ∞P 86°5 — 87°; P 117° — 119°30′.

A. Wasserfreie Spodumene.

Heteromer:

(a) = $\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{R}\ddot{S}i_3$

(b) = $2\dot{R}\ddot{S}i + 3\ddot{R}\ddot{S}i_3$

a) Eisen-Natron-Spodumen oder Achmit.

($\dot{R} = \dot{N}a$; $\ddot{R} = \ddot{F}e$)

C 74°; ∞P(M) 86°56′; + P2(s) 119°30′ (Mitscherlich).

Spaltbar M deutlich; r und l weniger deutlich.

H. 6 — 6,5. G. 3,5 — 3,6.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
½ Achmit	(2a+b)	1	3,75	9,50	1	3,38	10,01	Achmit, Eger, Norwegen. Berzelius.
B Achmit	(b)		4,5	11	1	4,16	11,34	do. do. Ström.

b) Lithion-Spodumen.

($\dot{R} < \dot{L}i$)

∞P(M) 87°; + P2(s) 117°; + $\frac{7}{6}$P∞(x) 69°40′ (Dana);

Spaltbar M deutlich; r vollkommen.

H. 6,5 — 7. G. 3,07 — 3,20.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	
A-Spodumen	(a)	1	3	8	1	3,28	7,78	Spodumen, Sterling. Brush.
do.	—	—	—	—	1	3,27	8,04	do. Norwich. Brush.
Einfach Spodumen	(a+6)	1	4	10	1	4,08	10,14	do. Utö. Rammelsberg.
B-Spodumen	(b)	1	4,5	11	1	4,17	11,26	do. do. Hagen.
do.	—	—	—	—	1	4,38	11,01	do. Sterzing, Tyrol. Rammelsberg.

B. Wasserhaltige Spodumene.

Heteromer:

(a + xb + y$\dot{H}$)

a) Wasserhaltiger Kalk-Spodumen oder Laumontit. (Leonhardit).

∞P(M) 86°5′; + $\frac{7}{6}$P∞(x) 68°46′; — 3P∞(y) 52°22′ — 54°19 (Brooke).

Spaltbar r vollkommen, l Spuren.

H. 3 — 3,25. G. 2,2 — 2,3.

		Berechnet.				Gefunden.				
		Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	
4fach gewässert. A-Laumontit.	(a) + 4Ḣ	1	3	8	4	1	3,03	7,91	3,68	Laumontit, Fundort? v. Babo.
do.	do.	–	–	–	–	1	2,95	8,06	3,99	do. Philippsburg, N. Amerika. Dufrenoy.
4½fach gewässert. A-Laumontit.	2(a) + 9Ḣ	1	3	8	4½	1	3,15	8,24	4,51	do. Cormageur, Savoyen. Dufrenoy.
26fach gewässert. ¼ Laumontit.	(4a + b) + 26Ḣ	1	3,5	9	4,33	1	3,25	8,90	4,37	do. Insel Skye. Connel.
15fach gewässert. Einf. Laumontit.	(a+b) . + 15Ḣ	1	4	10	5	1	3,92	10,16	5,09	do. Huelgoët, Malaguti.
18fach gewässert. Einf. Laumontit.	(a+b) . + 18Ḣ	1	4	10	6	1	3,99	9,89	6,05	do. do. Vogel.
5fach gewässert. B-Laumontit.	(b) + 5Ḣ	1	4,5	11	5	1	4,08	11,10	4,68	Leonhardit, Schemnitz. Delffs.

II. Ueber die zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien, namentlich: Petalit, Kastor, Heulandit, Desmin, Aedelforsit, Neurolith und Brewsterit.

1) Petalit und Kastor.

Da bis jetzt noch keine ausgebildeten Petalit-Krystalle beobachtet worden sind, so lässt sich die Form dieses Minerals nur aus seinen Spaltungs-Winkeln bestimmen.

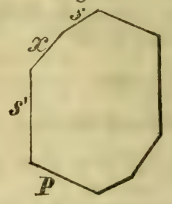
Der Petalit ist spaltbar, besonders nach zwei Richtungen, die sich unter 141°30′ schneiden, und von denen die eine (s′) deutlichere Spaltbarkeit besitzt als die andere (x). Ausserdem findet sich noch undeutliche Spaltbarkeit nach einer dritten Fläche (P), welche den scharfen Winkel der beiden ersten Theilungsflächen abstumpft und gegen s′ unter 117°30′ geneigt ist.

Die Spaltungs-Richtungen des Petalits liegen daher alle in einer Zone. Betrachtet man s′ als die Querfläche, so ist x die vordere Schiefendfläche und P die Basis.

Was den Kastor anbelangt, so fand G. Rose, dass dieses Mineral dieselben Spaltungswinkel habe wie der Petalit. Ausserdem konnte Breithaupt an diesem Mineral noch die Neigung einer Fläche s messen, die zu s′ unter 129° geneigt war. Diese Fläche würde demnach mit der Hauptaxe einen Winkel von 51° bilden. Die am Petalit und Kastor beobachteten Flächen wären also folgende:

Fig. 1.

$\infty P\infty(s')$
$OP(P) = 62^0 30'$
$P\infty(s) = 51^0$
$+ \frac{3}{4}P\infty(x) = 38^0 30$



Spaltbar s' vollkommen, x weniger deutlich, P Spuren.

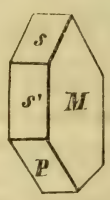
2) Heulandit.

Der Heulandit hat ganz ähnliche Winkel wie der Petalit und Kastor. Er besteht nämlich, wie aus Fig. 2 ersichtlich, aus der Längsfläche M, der Querfläche s', der Basis P und der vorderen Schiefendfläche s.

Die Winkel betragen:

Fig. 2.

$\infty P\infty(s')$
$(\infty P\infty)(M)$
$OP(P) 63^0 40'$
$P\infty(s) 50^0 20.$



Spaltbar M vollkommen.

Der Heulandit ist daher ein neuer Beweis für den Satz, dass wasserhaltige und wasserfreie Mineralien gleiche Form haben, wenn sie aus gleichen primitiven heteromeren Molekülen bestehen.

3) Desmin.

Die Form des Desmins wird gewöhnlich für rhombisch gehalten. Doch hat schon Breithaupt die Ansicht ausgesprochen, dass die Krystalle des Desmins keine einfachen Krystalle, sondern Vierlinge wären, und dass ihre primitive Form aus einem hemidomatischen Prisma bestände. Diese Untersuchung der Zusammensetzung der primitiven heteromeren Moleküle des Heulandits und Desmins hat mich in Betreff der Form des Desmins zu derselben Ansicht, wie die von Breithaupt, geführt. Da nämlich die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle beider Mineralien, nicht allein unter sich, sondern auch mit denen des Petalits und Kastors übereinstimmen, so würde es dadurch sehr

wahrscheinlich, dass auch die Grundform aller dieser Mineralien übereinstimmen dürfte.

Legt man der Berechnung dieser Grundform die Endkanten-Winkel des angeblichen rhombischen Oktaeders des Desmins = $119^{0}15'$ und $114^{0}0'$ zu Grunde, so erhält man als Neigung des positiven Hemidomas zur Axe, nach der Formel:

$$\cos a = \frac{\cos 57^{0}}{\sin 59^{0}37'}$$

den Winkel $50^{0}51'$.

Dieser Winkel entspricht also der Fläche $P\infty$ des Petalits und Heulandits, der zwischen $50^{0}20'$ und $51^{0}0'$ schwankt.

Den Neigungswinkel des negativen Hemidomas des Desmins findet man leicht aus dem des positiven Hemidomas und dem Neigungswinkel von 90^{0} beider Hemidomen zu einander. Jener Winkel muss nämlich betragen: $90^{0} + 50^{0}51' - 180^{0} = 39^{0}9'$.

Da nun die Neigung der Klinodiagonale des Petalits: $62^{0}30'$, und der Winkel μ': $39^{0}9'$ betragen, so erhalten wir für den Winkel ν' den Werth von $23^{0}21'$. Die Länge der verticalen Axe c des negativen Hemidomas ist also $c = \frac{\sin 23^{0}21'}{\sin 39^{0}9'} = 0{,}627$. Die Länge der Hauptaxe des Petalits ist = 1,180. Es ist aber $\frac{0{,}627}{1{,}180} = 0{,}531$ oder nahe $^{1}/_{2}$. Das negative Hemidoma des Desmins würde daher die Bezeichnung $-\ ^{1}/_{2}P\infty(e)$ erhalten.

Aus diesen Berechnungen ergiebt sich, dass, wenn man die Krystalle des Desmins als Vierlinge betrachtet, seine primitive Form mit der des Heulandits und Petalits übereinstimmt.

Die Abmessungen betragen dann für die einfache Form: Fig. 1.

$c = 62^{0}30'$
$(\infty P\infty)(M)$;
$\infty P(T)119^{0}15'$;
$P\infty(s)50^{0}51'$;
$-\ ^{1}/_{2}P\infty(e)39^{0}9'$.

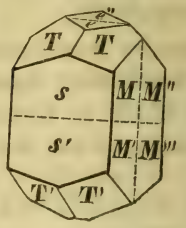
Fig. 1.

Spaltbar M vollkommen, s Spuren.

Die Neigungs-Winkel der Vierlinge, Fig. 2, dagegen betragen:

Fig. 2.

T:T 119°15′
T:T″ 114°
T:T′ 96°
s:e 90°
s:M 90°
Spaltbar M vollkommen, s Spuren.



4) Aedelforsit und Neurolith.

Die Form dieser Mineralien ist noch unbekannt. Sie bilden stängliche und fasrige Aggregate. Aus ihren Sauerstoff-Proportionen ergiebt sich aber, dass sie zu derselben Familie wie Desmin, Heulandit und Petalit gehören.

5) Brewsterit.

Die Form und die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle des Brewsterits lassen sich ebenfalls auf die des Petalits zurückführen. Die Begründung dieser Ansicht wird an einem andern Orte mitgetheilt werden.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, die Sauerstoff-Proportionen der zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien näher zu untersuchen. Nach den zuverlässigeren Analysen sind dieselben:

A. Wasserfreie Petalite.

	Ṙ	R̈	S̈i	
No. 1.	1	3,86	19,28	Petalit, Utö. Hagen.
„ 2.	1	4,10	19,10	do. do. Rammelsberg.
„ 3.	1	5,90	26,60	Kastor, Elba. Plattner.

B. Wasserhaltige Petalite.

1) Heulandite.

	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	
No. 1.	1	2,95	12,19	4,99 (?)	Heulandit, Island. Damour.
„ 2.	1	3,83	14,07	6,25	do. Faröer. Thomson.
„ 3.	1	3,98	14,66	6,90	do. Island. Rammelsberg.
„ 4.	1	3,91	15,26	6,57	do. do. Walmstedt.

2) Desmine.

	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
No. 1.	1	2,92	9,31	5,69	Hypostilbit, Färoër. Beudant.
„ 2.	1	3,02	10,12	6,01	Desmin, weiss. Dunebaston. Thomson.
„ 3.	1	2,96	10,89	6,37	do. Färoër. Delesse.
„ 4.	1	3,05	11,20	6,75	do. Island. Fuchs.
„ 5.	1	2,98	11,45	6,13	do. Färoër. Moss.
„ 6.	1	3,17	11,50	6,42	do. do. Retzius.
„ 7.	1	3,08	11,92	6,42	do. Ilmengebirge. Hermann.

3) Aedelforsit und Neurolith.

	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
No. 1.	1	3,37	12,50	3,93	Aedelforsit, Aedelfors. Retzius.
„ 2.	1	5,38	25,23	2,34	Neurolith, Unter-Canada. Thomson.

4) Brewsterit.

	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
No. 1.	1	3,46	11,8	4,7	Brewsterit, Strontion. Thomson.
„ 2.	1	3,44	12,3	5,8	do. do. Connel.

Aus diesen Sauerstoff-Proportionen ergiebt sich, dass die wasserfreien primitiven heteromeren Moleküle der zur Familie des Petalits gehörenden Mineralien nach den Formeln:

$$(a) = \dot{R}\ddot{S}i_2 + \ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_3$$

$$(b) = \dot{R}\ddot{S}i_2 + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i_6$$

zusammengesetzt sind und dass sich diese Moleküle oder ihre heteromeren Verbindungen mit verschiedenen Mengen Wasser vereinigen können, ohne dabei ihre Form zu ändern.

Bei der systematischen Eintheilung zerfällt die Familie Petalit in:

A. Wasserfreie Petalite;
B. Wasserhaltige Petalite.

Die wasserfreien Petalite bestehen bis jetzt blos aus der Gruppe: Lithion-Petalite, mit: Petalit, Kastor und Zygadit.

Die wasserhaltigen Petalite bestehen aus den Gruppen der wasserhaltigen Kalk-Petalite oder Stilbite und der wasserhaltigen Baryt-Petalite oder Brewsterite, in denen das Lithion meistentheils

durch Kalk, Baryt oder Strontian mit geringen Mengen Natron oder Talkerde vertreten wird. — Ein Grund zur Unterscheidung von Desmin und Heulandit ist weder in den krystallographischen Verhältnissen der Grundform dieser Mineralien, noch in den stöchiometrischen Proportionen ihrer primitiven heteromeren Moleküle, noch in der Qualität ihrer Bestandtheile aufzufinden. Will man aber die bisher gebräuchliche Trennung beider Mineralien beibehalten, so kann man die ganze Gruppe: Stilbit, die einfachen Krystalle wie bisher Heulandit und die Vierlinge Desmin nennen.

Aedelforsit und Neurolith unterscheiden sich unter sich und von den Stilbiten durch verschiedenen Wassergehalt und von letzteren noch durch ihre fasrige Struktur.

Nachfolgendes Schema enthält die Details der Eintheilung der Petalite.

Familie Petalit.

Monoklinoëdrisch.

C62°30 — 63°40°; P∞50°20′ — 51°.

Heteromer.

(a) = $\dot{R}\ddot{S}i_2 + \ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i_3$

(b) = $\dot{R}\ddot{S}i_2 + 2\ddot{\ddot{R}}\ddot{S}i_6$

(c) = (a + xb + y$\dot{H}$).

Heterotom.

A. Wasserfreie Petalite.

a) Lithion-Petalit.

($\dot{R} < \dot{L}i$)

∞P∞(s′); OP(P)62°30; P∞(s)51°; + $\frac{4}{3}$P∞(x)38°30′.

Spaltbar s′ vollkommen, x weniger deutlich, P Spuren.

H. 6—6½. G. 2, 38—2,42.

		Berechnet.			Gefunden.			
		$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Einfach Petalit	(a + b)	1	4,50	19,0	1	3,86	19,28	Petalit, Utö. Hagen.
–	–	–	–	–	1	4,10	19,10	do. do. Rammelsberg.
9fach Petalit	(a + 9b)	1	5,70	26,20	1	5,90	26,60	Kastor, Elba. Plattner.
X-Petalit	?	?	?	?	?	?	?	Zygadit, Harz. (Li, $\ddot{\text{A}}$l $\ddot{S}i$) Plattner.

B. Wasserhaltige Petalite.

a) Wasserhaltige Kalk-Petalite oder Stilbite.

(Heulandit, Desmin.)

$(\dot{R} < \dot{C}a)$

I. Krystallisirte Stilbite.

$\infty P\infty(s')$; $(\infty P\infty)(M)$; $OP(P)63^{0}40'$; $P\infty(s)50^{0}20'$; $\infty P(T)119^{0}15'-122^{0}$; $-\frac{1}{2}P\infty(e)39^{0}9'$. Vierlinge.

Spaltbar M vollkommen, s Spuren

H. 3,5—4,0. G. 2,1—2,2.

		Berechnet.			Gefunden.					
		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
6fach gewäss. A-Stilbit.	(a)+6$\dot{H}$	1	3	10	6	1	2,92	9,31	5,69	Hypostilbit, Färoër, Beudant.
do.	-	-	-	-	-	1	3,02	10,12	6,01	Desmin, weiss. Dunebaston. Thomson.
121fach gew. $\frac{1}{18}$Stilbit.	(18a+b)+121$\dot{H}$	1	3,15	10,94	6,36	1	2,96	10,89	6,37	do. Färoër. Delesse.
108fach gew. $\frac{1}{15}$Stilbit.	(15a+b)+103$\dot{H}$	1	3,18	11,12	6,75	1	3,05	11,20	6,75	do. Island. Fuchs.
80fach gew. $\frac{1}{12}$Stilbit.	(12a+b)+80$\dot{H}$	1	3,23	11,38	6,15	1	2,98	11,45	6,13	do. Färoër. Moss.
64fach gew. $\frac{1}{9}$Stilbit.	(9a+b)+64$\dot{H}$	1	3,30	11,80	6,40	1	3,17	11,50	6,42	do. do. Retzius.
do.	-	-	-	-	-	1	3,08	11,92	6,42	do. Ilmengebirge. Hermann.
50fach gew. $\frac{1}{9}$Stilbit.	(9a+b)+50$\dot{H}$	1	3,30	11,80	5,0	1	2,95	12,19	4,99(?)	Heulandit, Island. Damour.
25fach gew. $\frac{1}{5}$Stilbit.	(3a+b)+25$\dot{H}$	1	3,75	14,50	6,25	1	3,83	14,07	6,25	do. Färoër. Thomson.
28fach gew. $\frac{1}{5}$Stilbit,	(3a+b)+28$\dot{H}$	1	3,75	14,50	7,0	1	3,98	14,66	6,90	do. Island. Rammelsberg.
46fach gew. $\frac{2}{5}$Stilbit.	(5a+2b)+46$\dot{H}$	1	3,85	15,14	6,57	1	3,91	15,26	6,57	do. do. Walmstedt.

II. Fasrige wasserhaltige Kalk-Stilbite.

(Aedelforsit, Neurolith.)

Stänglich und fasrig.

H. 4, 5. G. 2, 47—2,60.

		Berechnet.				Gefunden.				
		Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	
28fach gewäss. ⅛Stilbit.	(6a+b)+28Ḣ	1	3,43	12,17	4,0	1	3,37	12,50	3,93	Aedelforsit, Aedelfors. Retzius.
16fach gewäss. 6fach Stilbit.	(a+6b)+16Ḣ	1	5,57	25,43	2,34	1	5,38	25,23	2,34	Neurolith, Unter-Canada. Thomson.

b) Wasserhaltige Baryt-Petalite oder Brewsterite.

(Ṙ < Ḃa, Ṡr)

∞P121°(T); ∞P⁵/₄(f); ∞P⁷/₅(g); nP(d)

(∞P∞(M); ∞P∞(s′).

Spaltbar M vollkommen.

H. 5—5,5. G. 2,1—22.

		Berechnet.				Gefunden.				
		Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	
47fach gewäss. ⅛Brewsterit.	(9a+b)+47Ḣ	1	3,30	11,80	4,7	1	3,46	11,8	4,7	Brewsterit von Strontian. Thomson.
40fach gewäss. ⅛Brewsterit.	(6a+b)+40Ḣ	1	3,43	12,57	5,7	1	3,44	12,3	5,8	do. do. Connel.

XLIII.

Ueber die fetten Säuren von *Cocculus indicus*.

Von

W. Crowder.

Assistent des Dr. Anderson zu Edinborgh.

(*Philos. Magazine* 1852, *Juliheft*, 21.)

In einer vor mehreren Jahren in den Annalen der Chemie und Pharmacie XLII, 254 erschienenen Abhandlung über die Bestandtheile des *Cocculus indicus* lehrte Dr. Francis eine fette Säure kennen, die vorher noch nicht untersucht war und von ihm Stearophansäure genannt wurde; nach den Analysen der Säure, des Aethers und Silbersalzes erhielt dieselbe als Ausdruck

ihrer Constitution die Formel $C_{35}H_{35}O_4$. Die neuen Entdeckungen der Chemie haben gezeigt, dass alle fetten Säuren nach der allgemeinen Formel $(C_2H_2)^n O_4$ zusammengesetzt sind, und, da die fragliche Säure unbedingt zu dieser Reihe gehört, schien ihre wahre Formel $C_{36}H_{36}O_4$ zu sein; wenn die Resultate des Dr. Francis nach dem verbesserten Atomgewicht des Kohlenstoff umgerechnet werden, stimmen sie auch damit überein, und sie wurde in der That auch von dem Entdecker selbst und andern Chemikern als das treue Ergebniss seiner Untersuchung angenommen. Da indessen die Kenntniss der fetten Säuren seit jener Zeit bedeutende Fortschritte gemacht hat, hielt ich eine neue Untersuchung des Fettes von *Cocculus indicus* für wünschenswerth; die gewonnenen Zahlen haben die Zuverlässigkeit der Angaben von Dr. Francis vollkommen bestätigt, die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ gesichert und sonach die Identität dieser Säure mit der kürzlich von Hardwicke beschriebenen Bassiasäure bewiesen.

Die Untersuchung wurde ausgeführt unter Leitung des Dr. Anderson in dessen Laboratorium.

Um hinreichendes Material für die Arbeit und gänzliche Reindarstellung zu gewinnen, wurden von 14 Pfund Beeren die Schalen zerbrochen und die Kerne, welche das Fett enthielten, mit einem spitzen Instrument ausgepickt, dann in einem erwärmten Mörser zu Teig zerstossen und, nachdem während längerer Erhitzung auf 100° das Fett geschmolzen war, mit einer hydraulischen Presse zwischen heissen Bleiplatten ausgepresst. In kurzer Zeit wurde eine grosse Menge durchaus farblosen Oels erhalten, welches beim Erkalten zu einer talgartigen Masse erstarrte. Der Pressrückstand noch einmal derselben Operation unterworfen, gab nur eine geringe Ausbeute.

100 Theile Beeren lieferten 28 Th. Kerne und 15,5 Th. Fett. Das Fett ist sehr leicht löslich in Aether, wenig in heissem Alkohol, fast unlöslich in starkem Weingeist; es beginnt bei 22° zu schmelzen und ist bei 25,5° vollkommen flüssig; gleich andern Fetten krystallisirt es aus ätherischer Lösung in warzigen Krusten, aus der alkoholischen in baumartigen Efflorescenzen. Es wurde mit Natronlauge verseift und die gebildete Seife mit Kochsalz abgeschieden, wiederholentlich mit wenig Wasser gewaschen, gepresst, in Wasser gelöst und mit Schwefel- oder

Salzsäure zersetzt. Um die fette Säure, soweit möglich, von der Oelsäure, die in beträchtlicher Menge vorhanden war, zu trennen, wurde sie nach dem Abkühlen gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bei 70,2° blieb.

Die reine Säure ist sehr krystallinisch, schmilzt bei 70,5° und verflüchtigt sich wie alle Glieder der Fettsäurereihe bis zu einem gewissen Grad ohne Zersetzung; sie röthet Lackmus entschieden, zersetzt die kohlensauren Alkalien, wenn mit ihnen gekocht, unter Aufbrausen, ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus erster Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder aus.

Die genaue Analyse dieser Substanz erfordert einige Aufmerksamkeit; bei den ersten Analysen, in denen Kupferoxyd allein angewendet wurde, ergab sich stets ein Verlust an Kohlenstoff. Die folgenden führte ich desshalb unter Zusatz von 15 Gran chlorsaurem Kali zum Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd aus und erhielt Zahlen, welche mit den berechneten genau stimmen:

1) 4,49 Grn. Säure mit Kupferoxyd allein verbrannt ergaben 12,49 Grn. Kohlensäure und 5,35 Grn. Wasser.

2) 4,315 Grn. mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,080 Grn. Kohlensäure und 5,455 Grn. Wasser.

3) 4,345 Grn, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt ergaben 12,165 Grn. Kohlensäure und 5,088 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch:			Nach der Rechnung:		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	75,86	76,33	76,34	76,05	C_{36}	216
Wasserstoff	14,22	14,04	13,01	12,67	H_{36}	36
Sauerstoff	10,92	9,63	10,65	11,28	O_4	32
	100,00	100,00	100.00	100,00		284

In No. II. ist der Wasserstoff unbedingt zu hoch, was von der Nothwendigkeit, die Substanz mit ziemlich kaltem Kupferoxyd zu mengen, herrührt. Sonst stimmen die Zahlen hinreichend mit der Formel der Bassiasäure $C_{36}H_{36}O_4$ und wurden bestätigt durch die Analyse des Aethers.

Bassiasäureäther. Die Verbindung wird dargestellt, indem man durch eine weingeistige Lösung, die im Anfang, um das Auskrystallisiren zu verhüten, heiss zu halten ist, einen Strom trockner Salzsäure gehen lässt. Nach einiger Zeit schwimmt auf

der Oberfläche ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu einer krystallinischen, leicht zerbrechlichen Scheibe erstarrt; dieser Aether muss nun durch Waschen mit Wasser von der Salzsäure, durch Umkrystallisiren aus Weingeist von anhängender Bassiasäure befreit werden.

Er ist löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem und krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in Nadeln; der Schmelzpunkt liegt bei 33,3°, im Wasserbad bei 100° findet eine geringe Verflüchtigung statt. Der Aether hat keinen Geschmack, schmilzt aber auf der Zunge und erzeugt ein Gefühl schwacher Kälte.

Bei der Verbrennung boten sich dieselben Schwierigkeiten wie bei der Säure selbst; von sechs Verbrennungen, die mit reinem Kupferoxyd ausgeführt wurden, lieferten nur zwei der Formel entsprechende Zahlen für den Kohlenstoff, die vier andern gaben zu wenig; zur Controle jener zwei Analysen wurde darum noch eine mit Bleichromat und Kalichlorat angestellt. Die Resultate sind folgende:

1) 4,230 Grn. im Vacuum getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 11,945 Grn. Kohlensäure und 5,000 Grn. Wasser.

2) 4,835 Grn. bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt gaben 13,645 Grn. Kohlensäure und 5,850 Grn. Wasser.

3) 4,555 Grn., eine Viertelstunde bei 100° geschmolzen und mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 12,815 Grn. Kohlensäure und 5,372 Grn. Wasser.

	Nach dem Versuch.			Nach der Rechnung.		
Kohlenstoff	77,01	76,96	76,73	76,95	C_{40}	240
Wasserstoff	13,13	13,44	13,11	12,82	H_{40}	40
Sauerstoff	9,86	9,60	10,16	10,23	O_4	32
	100,00	100,00	100,00	100,00		312

Diese Resultate stimmen überraschend gut mit der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + C_4H_5O = C_{40}H_{40}O_4$, d. i. der Fettsäure, verbunden mit 1 Aeq. Aethyloxyd.

Bassiasaures Kali wurde dargestellt durch Kochen der Fettsäure mit kohlensaurer Kalilösung, durch Verdampfen und Aufnehmen des Rückstandes mit starkem Weingeist, wobei das überschüssige kohlensaure Kali ungelöst blieb. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz als Gallerte aus und kann durch Pressen, Wiederauflösen, Erkaltenlassen und Pressen gereinigt werden.

Es ist sehr leicht in heissem Weingeist löslich, ebenso in weingeisthaltigem Aether und krystallisirt daraus bei freiwilliger Verdunstung in Nadeln.

Bassiasaures Natron wurde mit Vertauschung des kohlensauren Kali gegen die entsprechende Natronverbindung auf gleiche Weise dargestellt; trocken und in Stücken hat es ein schimmerndes krystallinisches Ansehen, gepulvert aber zeigt es selbst unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation; es ist unlöslich in Aether, löslich in Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten fast vollständig als durchscheinende Gallerte mit eingemengten kleinen Prismen ausscheidet; die Versuche, eine regelmässige Krystallisation zu erhalten, waren vergebens.

Ferner löst sich das Salz in heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten als Gallerte wieder aus; wenn die Lösung mit einer grossen Menge heissen Wassers vermischt wird, so trübt sie sich, jedenfalls in Folge einer Zersetzung.

Die Bestimmungen des Alkalis ergaben folgende Resultate:

1) 6,33 Grn. des Salzes, verbrannt und mit Schwefelsäure behandelt, gaben 1,445 Grn. schwefelsaures Natron = 10,35 p. C. Natriumoxyd.

6,225 Grn., wie vorhin behandelt, gaben 1,450 Grn. schwefelsaures Natron = 10,17 p. C. Natriumoxyd, im Mittel 10,26 p. C.

2) 4,935 Grn. des Natronsalzes gaben nach erwähnter Methode 1,136 Grn. schwefelsaures Natron = 10,03 p. C. Natron.

5,35 Grn. gaben bei der Verbrennung 0,92 Grn. kohlensaures Natron = 10,05 p. C. Natron, im Mittel 10,04.

Im Mittel von 4 Analysen:

		Nach Rechnung:			
Kohlenstoff		70,58 p. C.		C_{36}	216
Wasserstoff		11,43 „		H_{35}	35
Sauerstoff		7,86 „		O_3	24
Soda	10,15 p. C.	10,13 „		NaO	31
		100,00 „			306

No. 1 war durch Vermischen einer alkoholischen Natronlösung mit einer alkoholischen Säurelösung dargestellt; das Salz schied sich beim Erkalten ab und wurde durch Auflösen in Weingeist gereinigt.

No. 2 war genau wie das Kalisalz dargestellt.

Da der Alkaligehalt der Formel genau entspricht, erachtete

es der Verfasser nicht für nöthig, eine so schwierige Verbrennung mit chlorsaurem Kali auszuführen.

Bassiasaures Ammoniumoxyd wurde dargestellt durch Auflösen der Fettsäure in heisser verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Erkaltenlassen, wobei es in unzähligen kleinen Nadeln auskrystallisirte. Wenn eine klare Lösung des Salzes während einiger Zeit erhitzt wird, bekommt sie ein trübes Ansehen von eintretender Zersetzung, welche selbst durch frisch zugebrachtes Ammoniak nicht aufgehoben werden kann; das Salz ist auch löslich in Aether und Weingeist, aber bei Ammoniakverlust leicht zur Zersetzung geneigt.

Bassiasaurer Baryt wurde mit grosser Leichtigkeit dargestellt und gereinigt durch Vermischen einer heissen ammoniakalischen Säurelösung mit Chlorbaryum; dabei entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, welcher auf's Filter gebracht und mit kochendem Wasser gewaschen wird, bis kein Chlorbaryum mehr vorhanden ist. Bei 100° getrocknet erscheint er als weisses Pulver ohne krystallinische Structur, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Analyse gab folgende Werthe:

1) 6,460 Grn. Barytsalz gaben bei der Verbrennung 1,810 Grn. kohlensauren Baryt = 21,74 p. C. Baryt.

2) 5,820 Grn. gaben wie oben behandelt 1,635 Grn. kohlensauren Baryt = 21,82 p. C. Baryt.

5,865 Grn. gaben 13,270 Grn. Kohlensäure und 5,445 Grn. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet.		
Kohlenstoff	61,68		61,44	C_{36}	216
Wasserstoff	10,31		9,95	H_{35}	33
Sauerstoff	6,27		6,84	O_3	24
Baryt	21,74	21,82	21,77	BaO	76,55
	100,00		100,00		351,55

Diese Zahlen stimmen nahezu mit der Formel $C_{36}H_{35}O_3$ + BaO.

Bassiasaures Silberoxyd wird nach mehreren Versuchen zu urtheilen am leichtesten frei von überschüssiger Säure dargestellt durch Vermischen sehr verdünnter weingeistiger Lösungen von bassiasaurem Natron und salpetersaurem Silberoxyd. Ich löste 20 Grn. Natronsalz in 5—6 Unzen starkem Weingeist und in gleicher Menge 12 oder 13 Grn. geschmolzenes salpetersaures

Silberoxyd, setzte dann unter kräftigem Umrühren allmählich in kleinen Portionen die erstere Lösung zur letzteren, vermied aber die Erhitzung beider Flüssigkeiten, weil dann immer eine grössere oder geringere Zersetzung stattfindet; ich liess darauf den weissen käsigen Niederschlag absetzen, zog die überstehende Flüssigkeit ab, brachte das Salz auf's Filter, wusch mit Alkohol zur Entfernung des Silbers und trocknete erst im Vacuum, endlich bei 100°; alle Operationen müssen wegen Schwärzung im Dunkeln ausgeführt werden.

Nach dieser Methode wurde ein rein weisses Pulver ohne irgend krystallinische Beschaffenheit erlangt; es zeigte sich sehr electrisch, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwärzt sich schnell mit Weingeist, viel langsamnr ohne denselben am Lichte.

Die Analyse gab folgendes:

1) 6,258 Grn. dieses Silbersalzes gaben bei der Verbrennung 1,733 Silber = 27,69 p. C.

6,825 Grn. gaben auf dieselbe Weise 1,875 Grn. Silber = 27,46 p. C., im Mittel beider Versuche 27,57 p. C,

2) 6,515 Grn. des Silbersalzes, mit wässrigen Lösungen dargestellt, gaben 1,825 Grn. Silber = 28,01 p. C.

5,66 Grn. desselben Salzes gaben 1,58 Grn. Silber = 27,91 p. C., im Mittel beider Versuche 27,96 p. C.

3) a. 4,93 Grn. wie No. 1 bereitetes Silbersalz gaben 1,35 Grn. Silber = 27,38 p. C.

b. 4,922 Grn. gleiches Salz gaben 1,346 Grn. Silber = 27,34 p. C., im Mittel 27,36 p. C.

	Gefunden.				Berechnet.		
	I.	II.	III. a.	III. b.			
Kohlenstoff		55,90	55,33	55,37	55,24	C_{36}	216
Wasserstoff		9,03	9,27	10,10	8,95	H_{35}	35
Sauerstoff		7,11	8,03	7,17	8,19	O_4	32
Silber	27,57	27,96	27,36	27,36	27,62	Ag	108
		100,00	100,00	100,00	100,00		391

a. ward mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, b mit Kupferoxyd, der Ueberschuss im Wasserstoffgehalt rührt von einer Zufälligkeit her, welche sich im Laboratorium während des Mischens ereignete. Die Zahlen stimmen ganz gut mit der Formel $C_{36}H_{35}O_3 + AgO$.

Aus den vorliegenden Daten geht mit voller Sicherheit hervor, dass die untersuchte Fettsäure Bassiasäure ist und ihre Auffindung in zwei Pflanzen, welche zu ganz verschiedenen Ordnungen des natürlichen Systems gehören, muss von grossem Interesse sein; möglich, dass man bei einer strengeren Prüfung der pflanzlichen Fette auf Fettsäuren die Bassiasäure allgemeiner, als man bisher angenommen, antreffen und die flüchtigen Angaben von dem Vorkommen der Stearinsäure in Pflanzen ohne analytische Beweise, durch Nachweisung der Bassiasäure, verbessern wird.

Ausser der ebenbeschriebenen Säure enthält das Fett eine bedeutende Menge Oelsäure oder derartiges und eine andere Säure, welche ich zwar nicht rein darzustellen versucht habe, aber für die in *Bassia latifolia* von Hardwicke nebenbei beobachtete halte. Letzterer giebt an, dass in diesem Pflanzenfett 2 Säuren vorkommen, nämlich die Bassiasäure und eine andere bei 56° schmelzende; wenn man von der leichter schmelzbaren einen Tropfen der weingeistigen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen lasse, zeigt sie die Eigenthümlichkeit, in einer Reihe concentrischer Ringe zu erstarren, ähnlich einem unter dem Mikroskop betrachteten Knochenquerschnitt; das Gleiche werde an der unreinen, nicht aber an der reinen Bassiasäure wahrgenommen.

Wenn ich die aus *Cocculus indicus* gewonnene Säure im Wasserbad schmolz und erkalten liess, bemerkte ich dieselbe Erscheinung und schliesse daraus, dass sie mit jener Säure von 56° Schmelzpunkt und der Formel des in der Fettsäurereihe fehlenden Gliedes $C_{30}H_{30}O_4$ oder der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ vermengt gewesen sei.

Zum Schluss folgen die untersuchten Verbindungen:

Bassiasäure	$C_{36}H_{35}O_3 + HO$
Bassiasäureäther	$C_{36}H_{35}O_3 + C_4H_5O$
Bassiasaures Natron	$C_{36}H_{35}O_3 + NaO$
Bassiasaurer Baryt	$C_{36}H_{35}O_3 + BaO$
Bassiasaures Silberoxyd	$C_{36}H_{35}O_3 + AgO$

Anmerkung: Warum unter oben berührten Umständen der Verfasser den Namen Bassiasäure beibehält, findet W. Francis nicht gerechtfertigt. Der Name Stearophansäure, abgeleitet von der Natur der Substanz, ist gewiss der von Berzelius einge-

führten Benennung Cocculo-Talgsäure und der von Hardwicke wegen des Vorkommens in *Bassia latifolia* aufgestellten: Bassiasäure vorzuziehen, zumal noch die letztere Untersuchung von Heintz das Vorkommen derselben nicht bloss auf das Pflanzenreich beschränkt, sondern auch im Menschenfett nachgewiesen ist.

XLIV.

Ueber das Hammelfett.

Von

Heintz.

(A. d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Die Methode, deren sich der Herr Verf. bei der Scheidung der aus dem Hammelfett erhaltenen fetten Säuren bedient hat, war im Wesentlichen dieselbe, welche von ihm bei der Untersuchung des Menschenfetts angewendet wurde (s. d. Journ. Bd. LIII, 443). Zur partiellen Fällung der fetten Säuren diente aber nicht mehr essigsaures Bleioxyd, sondern theils essigsaure Baryterde, theils essigsaure Magnesia.

Herr Heintz hatte angegeben, eine bei 60° C. schmelzende Säure, die er für identisch mit der Stearophansäure hielt, eine bei $56^1/_4{}^0$ C. schmelzende, in Blättern krystallisirende Säure, die Anthropinsäure, dann Margarinsäure und Palmitinsäure, ferner Oelsäure und eine andere flüssige Säure neben Glycerin unter den Verseifungsproducten des Menschenfetts gefunden zu haben. Bei dem Beginn der Untersuchung schien das Hammelfett ganz ähnliche Resultate zu liefern, wie das Fett des Menschen. Namentlich ist der flüssige Theil desselben ebenso zusammengesetzt, wie der flüssige Theil des Menschenfetts, das heisst, er enthält neben Oleïn noch ein anderes Fett, welches bei der Verseifung eine Säure liefert, welche ein viel niedrigeres Atomgewicht besitzt, als die Oelsäure, deren Barytsalz in kochendem Alkohol schwerer löslich ist, als das der Oelsäure, dagegen sich in Aether viel leichter auflöst.

Auch die festen fetten Säuren des Hammeltalgs zeigten, als

sie der Scheidung nach der früher der Königl. Akademie mitgetheilten Methode unterworfen wurden, ganz ähnliche Erscheinungen, wie die des Menschenfetts, nur mit dem Unterschiede, dass die hier vorhandene Menge der bei 69° C. schmelzenden Säure und der Anthropinsäure viel grösser erschien. Es war daher zu hoffen, sie hier in so grosser Menge zu gewinnen, um die Natur derselben ausmitteln zu können. Diese beiden Säuren befanden sich in den ersten Portionen der durch essigsaure Magnesia abgeschiedenen Säure. Die letzten Portionen bestanden wieder, wie es schien, aus Margarinsäure und Palmitinsäure. Namentlich hat Heintz die Anwesenheit des Palmitins in dem Hammeltalg nachgewiesen.

Die bei 69° C. schmelzende Säure muss von nun an den Namen Stearinsäure führen, da sie offenbar die von Chevreul aus dem Hammeltalg dargestellte und so benannte Säure ist. Diese Säure schmilzt jedoch nicht bei 70° C., wie Chevreul angab, sondern schon bei 69°2 C., und ist auch nicht so zusammengesetzt, wie sie nach Redtenbacher zusammengesetzt sein soll, sondern sie hat die Formel der Stearophansäure $C_{36}H_{35}O_3 + HO$. Mehrere Analysen der Säure selbst, so wie ihres Blei-, Silber-, Kupfer-, Baryt-, Magnesia- und Natronsalzes, und endlich des Stearinsäureäthers, stimmen mit dieser Formel sehr genau überein. Wenn man übrigens die Resultate von Redtenbacher's Analysen der Stearinsäure nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75 umrechnet, so stimmen seine Zahlen auch sehr gut mit der Rechnung nach obiger Formel.

Bei genauerer Untersuchung der Säureportion, welche, zu urtheilen nach ihrem Schmelzpunkt und ihrer Fähigkeit, beim Erstarren in grossen Blättern zu krystallisiren, die Anthropinsäure enthalten musste, ist Herr Heintz zu unerwarteten Resultaten gelangt. Als diese Säureportion nämlich nach der früher beschriebenen Methode mittelst essigsaurer Baryterde in vier verschiedene Säureportionen geschieden wurde, lieferten die beiden ersten Portionen schon beim ersten Umkrystallisiren, obgleich sie beide bei etwa 55° C. schmolzen, eine bei mehr als 60° C. schmelzende Säure, aus der durch ferneres Umkrystallisiren leicht Stearinsäure gewonnen werden konnte. Die dritte Portion ging durch öfteres Umkrystallisiren endlich auch in eine über 60° C. schmelzende Säure über, die vierte endlich lieferte

durch diese Operation Margarinsäure. Als nun der Theil der dritten Portion, welcher beim Umkrystallisiren in der Alkohollösung blieb, der also wesentlich Anthropinsäure enthalten musste, nochmals nach der angegebenen Methode in vier Portionen geschieden wurde, verhielten sich die einzelnen Portionen beim Umkrystallisiren aus Alkohol ganz ebenso, wie das erste Mal, auch hier ging die erste und zweite Portion in Stearinsäure über, die dritte ebenfalls aber etwas schwieriger, und die vierte endlich lieferte Margarinsäure. Als endlich zum dritten Mal der in Alkohol gelöst gebliebene Theil der dritten Portion ebenso behandelt wurde, waren die Resultate genau dieselben. Dass auf diese Weise keine reine, nicht mehr in verschiedene Stoffe zerlegbare Anthropinsäure gewonnen werden konnte, überzeugte Herrn Heintz, dass diese Säure ein Gemenge sein müsse von Margarinsäure und Stearinsäure. Gottlieb schon hatte beobachtet, dass ein Gemisch von Margarinsäure und Stearinsäure in einem gewissen Verhältniss einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, als selbst die Margarinsäure. Der Umstand, dass die Anthropinsäure bei $56^1/_2{}^0$ C. schmilzt, spricht also nicht gegen die Annahme, dass sie noch eine Mengung sei. Wie es sich erkläre, dass dieses Gemisch in so schönen Blättern erstarrt, wird nachher gezeigt werden. Herr Heintz versuchte nun durch directes Zusammenschmelzen von Margarinsäure mit Stearinsäure eine mit den Eigenschaften der Anthropinsäure begabte Säure darzustellen. Diess gelang vollkommen. Eine Mengung von 3 Theilen Stearinsäure mit 5 — 6 Theilen Margarinsäure schmilzt bei $56^1/_4{}^0$ C. und krystallisirt beim Erstarren in schönen grossen Blättern. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch ein, wenn man 6 Theile reine, bei 62° C. schmelzende Palmitinsäure mit 4 Th. Stearinsäure zusammenschmilzt. Es war auffallend, dass diese Mischung ganz dieselben Resultate besass, wie jene erst genannte. Der Schmelzpunkt war $56^1/_4{}^0$ C, und wenn man die Verhältnisse jener Gemenge genau betrachtet, so sieht man, dass man von der Margarinsäure etwas weniger braucht, um der Stearinsäure die Eigenschaften der Anthropinsäure zu geben, als von der Palmitinsäure. Diess brachte Herrn Heintz auf den Gedanken, dass die Margarinsäure auch nichts anderes sein möchte, als ein Gemenge von viel Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure. Der directe Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen. Als

etwa 1 Theil Stearinsäure mit 9—10 Theilen Palmitinsäure gemischt wurde, entstand ein Gemisch, welches bei 60° C. schmolz, und das beim Erkalten in durcheinander gewirrten Nadeln erstarrte und alle Eigenschaften der Margarinsäure besass. Dieser Versuch ist schon mehrfach wiederholt worden und gab stets dasselbe Resultat, mochten die Säuren aus Menschenfett, aus Walrath oder aus Hammeltalg gewonnen worden sein. Auch als eine grössere Menge der aus letzterem erhaltenen, vermeintlichen reinen Margarinsäure, die beim Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr verändern zu wollen schien, der Scheidung mit essigsaurer Baryterde unterworfen wurde, bestätigte es sich, dass diese Säure noch eine Mengung war, aus der wenigstens Palmitinsäure im reinen Zustande gewonnen werden konnte. Die in dem zuerst niederfallenden Barytsalze enthaltene fette Säure schmolz nämlich bei $57^1/_2{}^0$ C., erstarrte unkrystallinisch, und war offenbar ein Gemenge von mehr Stearinsäure und weniger Palmitinsäure als in der vermeintlichen Margarinsäure enthalten ist. Die andere Portion krystallisirte in langen Nadeln, schmolz aber erst bei $60^1/_4{}^0$ C. Bei mehrfachem Umkrystallisiren erhob sich der Schmelzpunkt bis $61^1/_2{}^0$ C., und wäre gewiss bis 62° C. gestiegen, wenn nicht die geringe Menge dieses Säurerestes ein ferneres Umkrystallisiren verboten hätte. Die Eigenschaften derselben waren ganz die der Palmitinsäure. Sie krystallisirte nicht mehr in Nadeln, sondern schuppig-krystallinisch, ganz wie Palmitinsäure.

Nach obigen Resultaten ist es sehr einfach erklärlich, dass die Margarinsäure bei der Analyse Resultate liefert, welche der Formel $C_{34}H_{34}O_4$ entsprechen. Denn sie ist ja ein Gemenge von der Säure $C_{36}H_{36}O_4$ und von $C_{32}H_{32}O_4$ (jene Formel gehört der Stearinsäure, diese der Palmitinsäure an). Alle bisher bekannten Erscheinungen erklären sich also auf eine einfache Weise. Nur eins bleibt noch zu erklären, und das ist, weshalb gerade Mischungen und zwar nur gewisse Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure so schön krystallisiren. Zur Erklärung dieser Erscheinung bedarf man der Thatsache, dass eine Mischung von etwa 1 Theil Stearinsäure und 2 Theilen Palmitinsäure bei etwa 55° C. schmilzt. Dieses Gemisch vermag mit mehr Palmitinsäure und mit mehr Stearinsäure zusammenzuschmelzen, und diese Mischungen haben beide einen höheren Schmelz- und Er-

starrungspunkt, als jenes erste Gemisch. Erkaltet daher ein solches Gemisch allmählich, so krystallisirt die überschüssige Palmitinsäure oder Stearinsäure zuerst heraus und endlich erstarrt erst bei 55° C. jenes Gemisch. Die Form der zuerst gebildeten Krystalle wird aber dadurch nicht verändert. In der That ist die Form, in der die Stearinsäure aus einer verdünnten Alkohollösung ausschiesst, die breiter Blätter, während die Palmitinsäure auch aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. In der Anthropinsäure ist also aus dem erst bei 55° C. erstarrenden Lösungsmittel die Stearinsäure in Blättern, aus der Margarinsäure die Palmitinsäure in Nadeln ausgeschossen.

Hienach existirt weder die Anthropinsäure, noch die Margarinsäure, wenn man darunter eine chemisch reine Säure verstanden hat. Beide sind nur Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure in verschiedenem Verhältniss. Das Menschenfett besteht demnach, abgesehen von seinem flüssigen Theil, nur aus Palmitin und Stearin, welche beiden Fette auch im Hammeltalg, jedoch in einem anderen Verhältniss enthalten sind. Hier waltet das Stearin gegen das Palmitin sehr stark vor. Ebenso ist im Walrath nicht, wie Herr Heintz früher angab, Margäthal und Stearophäthal enthalten, sondern, neben Palmäthal, Cetäthal, Myristäthal und Cocäthal, nur Stearäthal, d. h. die Verbindung von Stearinsäure mit Cetyloxyd.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Margarinsäure durch Umkrystallisiren allein kaum in ihrer Mischung geänder werden kann, weil die beiden Säuren, woraus sie besteht, etwa in dem Verhältniss in Alkohol löslich sind, in welchem gemischt sie die Säure von den Eigenschaften der Margarinsäure bilden. Andererseits liefert die Anthropinsäure durch Scheidung mittelst essigsauren Baryts in der Weise, dass sie in etwa gleiche Hälften gesondert wird, nicht zwei Säureportionen von wesentlich verschiedenem Schmelzpunkt. Dass diese ein Gemenge ist, erkennt man daher leichter durch Umkrystallisiren aus Alkohol; dass jene es ist, leichter durch partielle Fällung mit essigsaurer Baryterde.

XLV.

Ueber den Butylalkohol.

Von

Ad. Wurtz.

(*Compt. rend. XXXV*, 310.)

Es ist bekannt, dass das Kartoffelfuselöl, wenn man es rectificirt, weit unter 130° schon zum Sieden kommt, und wenn der Siedepunkt bis zu 130° gestiegen, bereits ein beträchtlicher Theil des Oels als Destillat übergegangen ist.

Dieses Destillat bildet gewöhnlich zwei Schichten. Die untere ist wässrig und die obere enthält ausser einer gewissen mit überdestillirten Quantität Amylalkohol gewöhnlichen Alkohol und, wie ich mich überzeugt habe, Butylalkohol. Diese Alkohole besitzen verschiedene Siedepunkte; man kann sie daher durch die Methode der fractionirten Destillation trennen. Um diese, wie bekannt, sehr langwierige Operation abzukürzen, bediene ich mich einer kleinen Röhre mit Kugeln, welche auf den Ballon, in dem ich die Destillation vornehme, aufgesetzt wird und den Dämpfen der weniger flüchtigen Flüssigkeiten erlaubt, sich zu verdichten und in den Ballon zurückzufallen.

Bei dieser Destillation beobachtet man, dass das Thermometer lange Zeit zwischen 108 bis 118 Grad stationär bleibt. Ich fing die Flüssigkeit, welche innerhalb der Grenzen dieser Temperatur überging, für sich auf und kochte sie, um zusammengesetzte Aether, welche sich darin finden könnten, zu beseitigen, 48 Stunden lang mit kaustischem Kali. Indem ich nun von Neuem destillirte, sammelte ich den Theil, welcher bei 112° überging, für sich. Dies war Butylalkohol, wie die folgenden Analysen zeigen:

1) 0,305 Grm. Substanz gaben 0,722 Grm. Kohlensäure, 0,382 Grm. Wasser,
2) 0,248 Grm. Substanz gaben 0,5865 Grm. Kohlensäure, 0,3025 Wasser.

Diese Analysen geben

	I.	II.
Kohlenstoff	64,55	64,49.
Wasserstoff	13,87	13,53.
Sauerstoff	„	„

Die Formel $C_8H_{10}O_2$ verlangt:

Kohlenstoff	64,86
Wasserstoff	13,51
Sauerstoff	21,63
	100,00

Der Butylalkohol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, leichter als Wasser. Sein Geruch ist dem des Amylalkohols ähnlich, doch ist er weniger unangenehm und mehr weinig.

Schmelzendes Kali führt ihn in Buttersäure über unter Entwicklung von reinem Wasserstoffgas. Phosphorchlorid verwandelt ihn in Butylwasserstoffäther.

Mischt man ihn mit seinem Volumen concentrirter Schwefelsäure, indem man dafür sorgt, dass sich die Temperatur nicht erhöht, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und man kann sie nach 24 Stunden mit Wasser mischen, ohne dass sich eine Oelschicht daraus abscheidet. Wenn man diese Lösung mit kohlensaurem Kali sättigt, und im Wasserbade zur Trockne eindampft, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem und butylschwefelsaurem Kali. Das letztere Salz ist mit siedendem absoluten Alkohol leicht auszuziehen, der es beim Erkalten in glänzenden Blättchen absetzen lässt. Diese Krystalle, welche nach dem Trocknen Perlmutterglanz besitzen, und sich fettig anfühlen, enthalten kein Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} KO \\ C_8H_9O \end{matrix}\right\} 2SO_3$$

ausgedrückt, wie die folgenden Analysen beweisen:

1) 0,4065 Grm. der Substanz gaben 0,370 Grm. Kohlensäure, 0,182 Wasser.

2) 0,551 Grm. hinterliessen nach dem Glühen im bedeckten Platintiegel bei Rothglühhitze 0,2455 neutrales schwefelsaures Kali.

Diese Zahlen geben in Hundert:

	Gef.		Ber.	
	I.	II.		
Kohlenstoff	24.82	„	C_8	24,97
Wasserstoff	4,94	„	H_9	4,68
Sauerstoff	„	„	O	„
Schwefelsäure	„	„	$2SO_3$	„
Kali	„	24,11	KO	24,55

Das butylschwefelsaure Kali wurde im Oelbade mit cyansaurem Kali destillirt. In die Vorlage war eine Flüssigkeit übergegangen, welche ein Gemisch enthielt von cyansaurem und cyanursaurem Butyloxyd. Dieses Gemenge durch Kali zersetzt, lieferte bei der Destillation ein ammoniakalisches Destillat, welches Butylamin enthielt. Nach der Sättigung dieses Produkts mit Salzsäure wurde Chlorwasserstoff-Butylamin erhalten, und dieses in ein Platin-Doppelsalz verwandelt.

Das Platin-Doppelsalz von Butylamin bildet schöne Blättchen von goldgelber Farbe, die sich in absolutem Alkohol lösen und 35,00 p. C. Platin enthalten.

Die Formel

$$C_8H_{11}N,\ HCl,\ PtCl_2$$

verlangt 35,3 p. C. Platin.

Die so eben beschriebene Reaction, mittelst welcher man sich eine grosse Menge von Butylamin darstellen kann, wird auch zur Entscheidung darüber führen, ob diese Basis und das Petinin von Anderson wirklich identisch sind, oder isomer. Das Petinin könnte wohl identisch sein mit dem Biäthylamin A. W. Hofmann's:

$$C_8H_{11}N = \left\{\begin{matrix} C_8H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Man sieht aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften, dass die von mir in dem Kartoffelfuselöl aufgefundene Flüssigkeit sehr bestimmt charakterisirt ist und in die Reihe der Alkohole gehört. Sobald ich eine hinreichende Quantität im Zustande der Reinheit erhalten habe, werde ich untersuchen, ob der Butylalkohol, eben so wie der Amylalkohol, die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene abzulenken. —

XLVI.

Notizen.

1) *Verbesserung in der Guttapercha- und Caoutchouc-Verarbeitung.*

Die Personen, welche mit der ursprünglichen Guttapercha bekannt sind, wissen, dass sie dem Wechsel des Klima sehr un-

terworfen ist, dass sie bei niedrigen Temperaturgraden spröd, bei hohen weich wird, dass sie durchaus keine Elasticität besitzt und dass sie daher im natürlichen Zustande von mannichfacher nützlicher Verwendung ausgeschlossen ist. Diesen Uebeln sucht Stephen Moulton *(Chemical Gazette 1852, pg. 239)* durch Verbindung der Guttapercha mit einem Gemenge von Blei- oder Zink-Sulfit oder Hyposulfit und dem künstlichen Sulfuret beider Metalle und durch Erhitzung der Composition bis zu einem hohen Wärmegrad abzuhelfen; dabei entsteht die sogenannte geheilte *(cured)* Guttapercha, welche elastisch ist, vom Temperaturwechsel nicht berührt wird und den Lösungsmitteln des natürlichen Gummi widersteht.

Nach Gewichtsverhältnissen kommt auf je ein Pfund der vorher gereinigten Guttapercha 2 Unzen bis $^1/_2$ Pfund der erwähnten Metallverbindungen, in gleicher Mengung zusammen mit 2 bis 12 Unzen Pariser Weiss oder geschlämmter Kreide; das Kneten zwischen erwärmten Walzen und die übrige mechanische Behandlung ist dieselbe, als die in dem Patent vom 8. Februar 1847 beschriebene.

Wird statt reiner Guttapercha ein Gemenge von dieser mit Caoutchouc derselben Behandlung unterworfen, so resultirt ein mehr elastisches Material, welches aber der Einwirkung von Oelen nicht so gut widersteht. Durch Zusatz von 2—12 Unzen gebrannter Magnesia auf 1 Pfund der Guttaperchacompositionen wird ein horn- oder elfenbeinartiges Produkt erhalten.

Um die Compositionen unabhängig von den Einflüssen der Temperatur oder der Lösungsmittel zu machen, hat man nur noch die fertig geformten Gegenstände in einem möglichst luftdichten Gefäss durch Dampf oder trockne Hitze auf 120—175° zu erwärmen, und zwar je nach der Dicke oder Masse der Gegenstände während 2—10 Stunden. Das Fabrikat ist dann wasserdicht, zäh, elastisch und bei allen Temperaturen gleichbeschaffen.

---

2) Die Chemie der alten Aegypter.

Bei Untersuchung einer Mumie bemerkte W. Herapath *(Philosoph. Magazine, Juliheft 1852, pg. 528)* auf 3 Wickelbändern scharf ausgezogene Hieroglyphen von dunkler Farbe; wo die färbende Flüssigkeit etwas zu reichlich geflossen war, zeigte

sich das Gewebe zerfressen und durchlöchert. Die Aehnlichkeit dieser Charaktere mit den durch die jetzt gebräuchliche Zeichentinte hervorgebrachten führte zur Prüfung auf Silber und in der That wurde vor dem Löthrohr ein derartiges Metallkorn erhalten; die alten Aegypter müssen also mit der Anwendung einer Silberlösung als Zeichentinte für Leinen, für welches der Stoff nach mikroskopischer und chemischer Untersuchung erkannt wurde, vertraut gewesen sein. Aus der zerstörenden Wirkung der Tinte auf die Faser schloss der Verfasser, dass als Lösungsmittel Salpetersäure müsse gebraucht worden sein, und unter dieser Annahme wäre es ferner wahrscheinlich, dass die Auflösung des mosaischen Goldkalbes von dem Schüler der ägyptischen Priester durch Königswasser und nicht durch Schwefelleber bewerkstelligt worden.

Die gelbe Farbe des feinen Leinenzeugs, das nicht von den Spezereien befleckt war, wurde als die natürliche Farbe des rohen Flachses erkannt, wonach die Aegypter des Bleichens sich nicht bedient zu haben scheinen; einige 20 oder 30 Fäden an der Salleiste ergaben sich als durch Indigo im Garn gefärbt; der unbestreitbar pflanzliche Farbstoff einer röthlichen Bandage konnte nicht ermittelt und darin auch weder Thonerde noch Zinnoxyd gefunden werden.

Ueber die Natur der ebenerwähnten Silberlösung glaubt J. Denham Smith *(Philos. Magazine, Augustheft 1852, p. 142)*, dass die Aegypter als Menstruum des Ammoniaks sich bedient haben, und findet diese Annahme verträglicher mit den Kenntnissen jenes Zeitalters, in dem man wohl das Silber aus seinen Erzen darzustellen wusste und das Kochsalz, den Salmiak und den Kalk kannte, aber schwerlich die complicirte Destillation der Schwefelsäure, der Salz- und Salpetersäure auszuführen und die nöthigen Apparate zu beschaffen verstand.

Aus gleichen Gründen der Einfachheit und grössern Uebereinstimmung mit den Worten der mosaischen Bücher nimmt Smith an, dass das Kalb Mosis weder durch Königswasser noch durch Schwefelkalium vernichtet, sondern das Gold höchst wahrscheinlich mit Blei zusammengeschmolzen und diese bekanntlich äusserst spröde Legirung zu Pulver zerrieben worden sei.

3) Qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsenik.

Von George F. Ansell.

(*Chemic. Gazette* 1852, *pg.* 280.)

Die gemischten Schwefelverbindungen werden in Königswasser gelöst und so in einen Marsh'schen Apparat gebracht, der das Gas durch eine Bleizuckerlösung in ein mit starker Salpetersäure gefülltes Probirglas leitet; nach viertelstündiger Gasentwicklung wird der Inhalt des letzteren verdampft, der Rückstand mit warmem Wasser ausgezogen und das Ungelöste auf Antimonsäure, das Gelöste auf Arseniksäure, der Inhalt des Entwicklungsgefässes auf Zinn untersucht.

---

4) Ueber das Nitroprussidnatrium.

Rammelsberg hat die Krystalle dieses Salzes krystallographisch untersucht und gefunden, dass es gerade rhombische Prismen sind, also zum rhombischen (zwei- und zweigliedrigen oder trimetrischen) System gehört. Um sich von der chemischen Identität seines Salzes mit dem Playfairs, dessen Krystalle Miller gemessen hat, zu überzeugen, analysirte er dasselbe und fand darin ziemlich übereinstimmend mit Playfair 15,39 Natrium und 18,56 Eisen, was der einfachsten Formel $2NaCy + FeCy_3 + NO + 4\dot{H}$ entspricht.

Overbeck hat Nitroprussidnatriumlösung durch das Sonnenlicht sich zersetzen lassen und beobachtete, dass das entwickelte Gas Stickoxyd enthielt (ob auch noch andres Gas ist nicht gesagt). Es lässt sich aber aus dieser Thatsache für die rationelle Zusammensetzung, die Playfair sehr unwahrscheinlich mit $Fe_5Cy_{12}N3O + 5Na$ bezeichnet, noch nichts mit Sicherheit schliessen. In Bezug auf die Namen dieses Salzes schlägt Overbeck den bessern nach Laurents Principien vor, Nitreprussidnatrium, vorausgesetzt, dass sich NO_2 als in der Verbindung vorhanden ausweisen sollte.

(Pogg. Ann. LXXXVII, 107 u. 110.

---

5) *Ueber die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablagerung des kohlensauren Kalkes.*

Von R. Ludwig und G. Theobald.

(*Pogg. Ann. LXXXVII,* 91. 143.)

Der bekannte Soolsprudel zu Nauheim liefert eine 32°, 2 C. warme Soole, welche über 2000 Fuss weit geleitet, auf ihrem Wege in den Canälen und Behältern eine überaus reichliche Sinterbildung veranlasst. Die Sinter bestehen wesentlich aus kohlensaurem Kalk in der rhomboedrischen Form, demnächst aus kohlensaurer Magnesia, Eisenoxyd und Wasser, enthalten aber ausserdem noch einige Beimengungen, wie Sand, Thon und namentlich Pflanzenreste, die aus Diatomeen bestehen. Der Gehalt an kohlensaurem Kalk schwankt zwischen 35,4 und 93,6 p C., der an Magnesiacarbonat zwischen 1,2 und 11,7 p. C., der Eisenoxydgehalt zwischen 0,62 und 44,3 p. C., der Wassergehalt zwischen 0,1 und 14.32 p. C., je nachdem die Sinter mehr oder weniger weit vom Ausfluss der Quelle entnommen sind.

Die Einwirkung der Pflanzen, welche in grosser Menge in der Soolleitung und dem grossen Ansammlungsbehälter wachsen und zu den Geschlechtern *Leptothrix, Microhalva, Amphora, Synedra, Vaucheria* und *Protococcus* gehören, giebt zu mehrern interessanten Erscheinungen Anlass. Der Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde wird besonders durch die Pflanzen begünstigt, indem sich an ihrem untern Theil fortdauernd reichlicher Sinter bildet, während der obere üppig fortwächst. Und es scheint dies besonders der chemischen Thätigkeit der Pflanzen zugeschrieben werden zu müssen. Sie zerlegt die sauren kohlensauren Erden, indem sie sich das zweite Atom Kohlensäure aneignet (dadurch Sinterabsatz). Sie assimilirt aus der Kohlensäure den Kohlenstoff (dadurch Sauerstoffausscheidung), und um diese Sauerstoffblasen bildet sich gleichzeitig Sinterabsatz (dadurch Entstehung der Rogensteine). Dass die Verdunstung des Wassers in den obigen Localitäten und auch an vielen andern Orten nicht Ursache zur Sinterbildung ist, dafür spricht die Thatsache, dass ein mit kohlensaurer Kalkerde beladenes Wasser über kahles Felsengestein sickern kann, ohne Kalk abzusetzen, während es Sinter bildet, wo es mit Pflanzen in Berührung kommt. Diese Thätigkeit der Pflanzen bei Ausscheidung des kohlensauren Kalkes zeigt sich

nicht blos in den jüngsten Quellsintern und Kalktuffen (z. B. in den Euganeischen Bädern und den Thermen Albanos, wo mehre derselben Algen wie in Nauheims Soole vorkommen) sondern sie ist auch in den Schichten mancher Kalke der Tertiärformation zu bemerken, wie z. B. in dem Litorinellenkalk bei Bönstadt in der Wetterau. Hier finden sich in grosser Ausdehnung fast nur Ueberrindungen scheinbar von Charen. Dasselbe ist bei Bingen am Rhein in derselben Steinart der Fall. Wahrscheinlich ist auch das öftere Vorkommen von Pflanzenabdrücken im Sphärosiderit, vielleicht auch die Entstehung vieler Dolomite auf die Thätigkeit von Algen zurückzuführen.

Die Pflanzen scheinen aber auch noch eine andere bemerkenswerthe chemische Thätigkeit auszuüben, nämlich Zersetzung einer Chlorverbindung und Umwandlung derselben in kohlensaures Salz. In der Nauheimer Soole ist nach Bromeis sämmtliches Magnesium an Chlor (eine kleine Menge auch an Brom) gebunden. Die Sinterabsätze in der Soolleitung und dem Reservoir enthalten durchschnittlich auf 100 Th. kohlensauren Kalk 9 Th. kohlensaure Magnesia. Die aus dem Behälter abfliessende Soole war in der That um 0,0244 p. C. des Chlormagnesiumgehalts ärmer. Es ist also ein grosser Theil des Chlormagnesiums in der Leitung und dem Behälter in kohlensaure Talkerde verwandelt und ein anderer kleinerer Theil des Chlormetalls mag in die Pflanzen übergegangen sein.

---

6) Ueber einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen.

Von L. Heffter.

(*Pogg. Ann. LXXXVI, p.* 418.)

Aus der Arbeit des Verf., von welcher schon einige allgemeine Resultate früher*) mitgetheilt sind, entnehmen wir noch folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

Die gewöhnliche Methode, die *Antimonsäure* als solche *quantitativ zu bestimmen*, indem man das Salz mit Salpetersäure zur Trockne dampft, liefert kein genaues Resultat, indem selbst nach wiederholter Digestion mit Salpetersäure die Anti-

*) S. d. Journ. LVII, 39.

monsäure noch von der Basis oft bis 1 p. C. (z. B. beim Natron-, Zink- und Kupferoxydsalz) zurückbehält. So enthielten auch bei genauerer Prüfung die bekannten pharmaceutischen Präparate *antim. diaphor. abl.* und *materia perlata* Alkali und zwar zwischen 1 und 3 p. C., welches selbst die stärksten Säuren nicht ausziehen. Es lassen sich aber die antimonsauren Salze leicht und vollständig zersetzen, wenn man ihre salzsaure Lösung stark verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. So ist auch der Verfass. bei seinen Analysen verfahren und hat alsdann aus dem erhaltenen Schwefelantimon die Antimonsäure ermittelt. Die genaue Bestimmung des Schwefelantimons hat aber bekanntlich ihre Schwierigkeiten und nach der Methode von H. Rose (Reduction mittelst Wasserstoffs) erleidet man leicht einen Verlust von $^1/_4$—1 p. C., weil bei der zuletzt anzuwendenden starken Hitze sich Antimonwasserstoff bildet. Dagegen gelingt sie vollkommen gut, wenn das SbS_5 in einem Luftbade bei 200°—230° C. getrocknet und dann in einer Kugelröhre in einem Kohlensäurestrom erhitzt wird, bis das Schwefelantimon blasig wird, ohne zu schmelzen. Die antimonsauren Alkalien lassen sich am besten durch Glühen mit Salmiak genau analysiren, wenn man dabei berücksichtigt, dass bei dem Erhitzen behufs der Wasserbestimmung eine gewisse Menge Natron frei wird und Kohlensäure aufnimmt, deren Menge zu bestimmen und auf Wasser umzurechnen ist. Man muss daher die Wasserbestimmung vornehmen, indem man in einem Strom von Kohlensäure oder mit kohlensaurem Ammoniak glüht, das Salz mit Wasser behandelt, in dem Filtrat die Quantität des Natrons, an Kohlensäure gebunden, ermittelt, oder die der Kohlensäure, und hieraus das an Natron gebunden gewesene Wasser berechnet. Kann das freie Natron sich nicht hinreichend mit Kohlensäure sättigen, so geht beim nachherigen Auswaschen viel antimonsaures Salz mit durchs Filtrum.

2. Zur *Darstellung möglichst reiner antimonsaurer Salze* taugt die Zersetzung mittelst antimonsauren Kalis nicht, weil die Niederschläge immer durch Kalisalz stark verunreinigt sind. Man erhält aber reinere Produkte, wenn die Darstellung mittelst des antimonsauren Natrons geschieht. Obwohl man wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes mit viel Wasser arbeiten muss,

so bilden sich doch auf diese Weise oft krystallisirte Verbindungen, die aber alle eine geringe Menge Natron enthalten.

Das *antimonsaure Natron* bildet reguläre Oktaeder, die bis 300° 20½ p. C. ihres Wassers verlieren, den Rest erst beim Glühen. Dabei wird eine gewisse Menge Natron, welche im Salz mit Wasser verbunden war, frei und nimmt Kohlensäure auf. Die Zusammensetzung desselben ist abweichend von der bisherigen Annahme, indem der Sauerstoffgehalt der Basis zu dem der Säure nicht 1 und 5, sondern höher ist. Aber das geglühte und mit Wasser ausgewaschene Salz zeigt nahezu das Verhältniss 1 und 5.

Das wasserhaltige Salz, bei 100° getrocknet, besteht aus

	Gefunden.	Berechnet nach der Formel.	
$\dot{Na}$	12,77	12,67	
$\ddot{Sb}$	63,20	63,41	$\dot{Na}\dot{H} + 12(\dot{Na}\ddot{Sb} + 7\dot{H})$
$\dot{H}$	23,70	23,92	

bei 200° C. ist die Zusammensetzung $\dot{Na}\dot{H} + 12(\dot{Na}\ddot{Sb} + 3\dot{H})$

bei 300° C. „ „ „ $\dot{Na}\dot{H} + 12(\dot{Na}\ddot{Sb} + \dot{H})$

Das *antimonsaure Kali* wurde nach Berzelius Angabe und der Vorschrift der Preuss. Pharmakopoe dargestellt. Das ungelöste Salz, welches bei der Behandlung mit Wasser zurückbleibt, röthet blaues Lakmuspapier und besteht aus $\dot{K}_2\ddot{Sb}_3$, nicht aus zweifachsaurem Salz, wie Frémy behauptet. Auch das von Berzelius für saures antimonsaures Kali gehaltene Salz ist $\dot{K}_2\ddot{Sb}_3 + 10\dot{H}$. Das in Wasser gelöste Kalisalz, zur Trockne gedampft, besteht aus

$\dot{K}$	18,03
$\ddot{Sb}$	59,57
$\dot{H}$	22,40

also analog der Natronverbindung aus $\dot{K}\dot{H} + 12(\dot{K}\ddot{Sb} + 7\dot{H})$. Die Zusammensetzung des körnigen Salzes ist vollkommen dieselbe und nicht wie sie Frémy angiebt ($\dot{K}\ddot{Sb} + 7H$).

Antimonsaure Baryterde kann als amorphes und krystallisirtes Salz erhalten werden. Das erstere ist nicht ganz unlöslich im Wasser, verhält sich beim Glühen wie die Salze der Alkalien und hat auch ähnliche Zusammensetzung. $\dot{Ba}\dot{H} + 12(\dot{Ba}\ddot{Sb} + 6\dot{H})$.

Antimonsaure Kalkerde ist ein schneeweisses flockiges Pulver, welches aus $\dot{C}a\dot{H} + 12(\dot{C}a\ddot{S}b + 5\dot{H})$ besteht. Es ist nicht krystallinisch.

Antimonsaure Strontianerde ist dem Barytsalz analog zusammensesetzt.

Antimonsaure Magnesia, durch Zersetzung mittelst des Natronsalzes erhalten, schiesst in regulären sechsseitigen Prismen an, die stets etwas antimonsaures Natron enthalten. Sie entsprechen der Formel $\dot{M}g\dot{H} + 12(\dot{M}g\ddot{S}b + 12\dot{H})$.

Antimonsaures Nickeloxyd scheidet sich nach längerer Zeit aus der Lösung in Krystallen aus, die nach der Formel $\dot{N}i\dot{H} + 12(\dot{N}i\ddot{S}b + 12\dot{H})$ zusammengesetzt und mit dem Magnesiasalz isomorph sind. Auch sie enthalten etwas (0,04—0,2 p. C.) Natron. Das amorphe grüne Pulver, welches sich bei der Mischung des Natron- und Nickelsalzes sogleich ausscheidet, wird durch Wasser nicht zersetzt und besteht lufttrocken aus $\dot{N}i\dot{H} + 12(\dot{N}i\ddot{S}b + 6\dot{H})$.

Antimonsaures Kobaltoxyd zeigt dasselbe Verhalten, dieselbe Krystallform und dieselbe Zusammensetzung im krystallisirten Zustande wie das Nickelsalz, aber das amorphe Salz besteht aus $\dot{C}o\dot{H} + 12(\dot{C}o\ddot{S}b + 7\dot{H})$.

Antimonsaures Zinkoxyd konnte nur als amorphes Pulver erhalten werden, welches durch langes Auswaschen sich zersetzt. Das so behandelte Salz, da es keine Schwefelsäure mehr enthielt, zeigte ein Sauerstoffverhältniss von $\dot{Z}n : \dot{N}a : \ddot{S}b$ 2,18 : 0,36 : 14,74, das gar nicht ausgewaschene Salz, welches noch 0,1 p. C. $\dot{N}a\ddot{S}$ enthielt, ein Verhältniss von 2,29 : 0,17 : 10,76.

---

7) *Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung des Phosphors.*

Von Prof. A. Schrötter.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akademie d. Wissensch. zu Wien.)

Herr Jacquelain hat der Akademie zu Paris in ihrer Sitzung vom 22. December v. J.*) eine Note über das Aequi-

*) *Compt. rend.* etc. T. XXXIII, S, 693. Dies. Journ. LV, 203.

valent des Phosphors vorgelegt, nach welcher dasselbe = 28,83 sein soll, während sich aus meinen, vor kurzem im Auszuge veröffentlichten Versuchen die Zahl 31 für dasselbe ergeben hat.*) Da ohne Zweifel Aequivalentbestimmungen ganz werthlos sind, wenn sie nicht einen höheren Grad von Genauigkeit besitzen, als die bereits vorhandenen, so hielt ich es für nothwendig, ein Verfahren zu wählen, welches, wie ich auch jetzt noch überzeugt bin, allen Anforderungen der Wissenschaft nach ihrem gegenwärtigen Standpunkte entspricht. Für ein solches ist es nicht genügend, bloss jene Fehlerquellen zu vermeiden, deren Beseigung sich gewissermaassen von selbst versteht, wie jene die aus unvollkommener Zusammenstellung der Apparate, Unreinheit der Substanzen u. dgl. herrühren; sondern es ist noch überdiess unerlässlich, dass die gewählten Methoden ihrem Principe nach richtig, d. h. unabhängig von andern Aequivalenten seien, und dass dazu nicht Verbindungen gewählt werden, deren Eigenschaften gerade für derlei Bestimmungen ungünstig sind.

Bei Herrn Jacquelain, dieselbe Sorgfalt voraussetzend, war ich daher sehr begierig, den, wie ich erwarten musste, tief liegenden Grund einer so bedeutenden Abweichung in unseren Resultaten zu erfahren. Nicht gering war daher mein Erstaunen, als ich sah, dass Herr Jacquelain, ungeachtet mancher sinnreichen Kunstgriffe, aber auch nicht Eine der Rücksichten beobachtete, welche überhaupt jede numerische Bestimmung, geschweige denn eine fundamentale erfordert.

Statt vor allem Verbindungen von ganz constanter Zusammensetzung zu wählen, gründet Herr Jacquelain seine Untersuchung auf die Chloride des Phosphors, welche schon Herrn Pelouze zu falschen Resultaten führten. Herr Jacquelain selbst hat in seiner Note so treffende Beweise für die Unbeständigkeit des Chlorürs in seiner Zusammensetzung gegeben, dass, wäre diess der Zweck seiner Arbeit gewesen, sie demselben vollkommen entsprochen haben würde. Der niedrige Siedepunkt

*) Die vollständige Abhandlung hierüber habe ich der k. Akademie in der Sitzung vom 3. Januar 1851 vorgelegt. Einen kurzen Auszug, der die numerischen Endresultate vollständig enthält, s. d. Journ. LIII, 435. Herrn Jacquelain ist diese Arbeit offenbar noch unbekannt gewesen, als er seine Note veröffentlichte,

des Phosphorchlorürs und das ausserordentlich grosse Bestreben desselben, aus der Luft Wasser aufzunehmen und dasselbe zu zersetzen, sind überdiess Eigenschaaften, welche diesen Körper für Aequivalentbestimmungen gewiss nicht besonders empfehlen.

Herr Jacquelain zersetzt eine gewogene Menge von sehr sorgfältig präparirtem und gereinigtem Phosphorchlorür zuerst mit Wasser, dann nach Zusatz von Salpetersäure mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und schliesst hieraus auf die Menge des darin enthaltenen Chlors; oder er oxydirt die durch den Zusatz von Wasser erhaltene phosphorige Säure mittelst Chlor zu Phosphorsäure, entfernt durch fortgesetztes Digeriren bei 90° C. alles (?) überschüssige Hydrochlor, setzt dann eine bekannte Menge von Bleihydrat zu und erhält so ein Gemenge von phosphorsaurem und freiem Bleioxyd. Durch Subtraction der, dem angewendeten Bleioxydhydrate entsprechenden bekannten Menge des Bleioxydes findet er dann die Menge der gebildeten Phosphorsäure, und hieraus das Aequivalent des Phosphors.

Will man auch annehmen, dass es der Geschicklichkeit des Herrn Jacquelain gelungen sei, bei der Reihe von Operationen die jede seiner Bestimmungen erfordert, alle bedeutenderen Fehler zu vermeiden, und giebt man selbst zu, was übrigens kaum erlaubt sein dürfte, dass alle Processe so vollständig vor sich gehen, wie er voraussetzt, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass der eingeschlagene Weg principiell ein falscher ist, da die auf demselben für das Aequivalent des Phosphors gefundenen Zahlen von den Aequivalenten des Chlors, Wasserstoffes, Stickstoffes, Silbers und Bleies abhängen, und folglich, wie die unten folgenden Formeln deutlich zeigen, von allen Fehlern mehr oder weniger afficirt werden, die den Aequivalenten dieser Körper allenfalls noch anhängen.

Ein Blick auf die von Herrn Jacquelain erhaltenen Zahlen zeigt die Richtigkeit des Gesagten, zumal wenn man dieselbe so gruppirt, dass sie leicht verglichen werden können. Hierbei muss bemerkt werden, dass Herr Jacquelain das Aequivalent des Chlors gleich 442,6 oder für H = 1 gleich 35,4 annimmt, während man es jetzt allgemein nach den Untersuchungen von Marignac und Mauméne gleich 35,5 setzt. Ich werde daher

diese letzte Zahl bei der folgenden Berechnung zu Grunde legen, wodurch das Endresultat der Bestimmungen von Jacquelain zwar etwas höher ausfällt, was aber ohne Einfluss auf den relativen Werth der von demselben gefundenen Zahlen ist.

Derselbe hat im Ganzen zehn Bestimmungen gemacht, davon sechs mit Phosphorchlorür und salpetersaurem Silberoxyd, drei mittelst Bleioxydhydrat, und Eine, von der später die Rede sein wird, mittelst Phosphorchlorid.

Die mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhaltenen Zahlen sind folgende:

	a.				b.	
1.	1,2130	Grm.	PCl_3	entsprechen	3,1175	Silber
2.	1,4090	„	„	„	3,6150	„
4.	0,5005	„	„	„	1,1750	„
6.	0,5743	„	„	„	1,7750	„
7.	0,5410	„	„	„	1,2900	„
8.	1,3400	„	„	„	3,1925	„

berechnet man hieraus das Aequivalent P des Phosphors nach der Formel:

$$P = 3\left(\frac{a}{b}108{,}1 - 35{,}5\right)$$

worin a die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, b die des entsprechenden Silbers bedeutet, so findet man die Zahlen

aus 1. P = 19,68
„ 2. „ = 19,91
„ 4. „ = 31,64
„ 6. „ = 29,34
„ 7. „ = 29,50
„ 8. „ = 29,61

Bei 1 und 2 war das Phosphorchlorür längere Zeit mit trockenem Phosphor in Berührung gelassen und dann zweimal bei 85° C. destillirt, bei 4 stand es durch zwölf Stunden mit Zinnamalgam in Berührung. Das Chlorür enthielt also, wie Herr Jacquelain selbst bemerkt, in dem einen Falle zu viel, in dem andern zu wenig Phosphor.

Für die Versuche 6, 7 und 8 wurde das zu viel Chlor enthaltende Chlorür noch zwei Mal bei 88° C. destillirt, aber auch

diese Zahlen stimmen unter einander wenig, was nicht befremden kann, da nicht wohl einzusehen ist, wie der Ueberschuss an Chlor durch wiederholte Destillationen hätte beseitigt werden können.

Durch Behandlung des auf die eben angegebenen Arten rectificirten Chlorürs mit Bleioxydhydrat erhielt Herr Jacquelain folgende Resultate:

	a.			b.	
3.	1,7560	PCl_3	entsprachen	0,893	PO_5
5.	1,4905	„	„	0,852	„
0.	1,9625	„	„	1,026	„

Berechnet man hieraus das Aequivalent des Phosphors nach der Formel:

$$P = 5\left(\frac{21{,}3\ d - 8c}{c - d}\right)$$

wo c die Gewichtsmenge des Phosphorchlorürs, d die der entsprechenden Phosphorsäure bedeuten, so findet man

aus 3. P = 28,81
„ 5. „ = 48,74
„ 9. „ = 32,86

Diese enormen Abweichungen in den Zahlenresultaten bestätigen das oben Gesagte mehr als wünschenswerth ist, und es bleibt nur noch zu zeigen übrig, wie Herr Jacquelain trotz dieser geringen Uebereinstimmung dennoch zu definitiven numerischen Werthen gelangt.

Der Weg, welcher ihn hiezu führte, ist eigenthümlich genug. Derselbe bereitete nämlich mit grosser Vorsicht Phosphorchlorid, zerlegte es mit Wasser, behandelte die erhaltene Phosphorsäure auf die oben angezeigte Art, und setzte eine bekannte Menge von Bleioxydhydrat zu. Er erhielt so

10. aus 0,5685 Grm. trocknen Phosphor
1,3310 Grm. Phosphorsäure, welcher somit
0,7625 Grm. Sauerstoff entsprechen.

Hieraus berechnet sich das Aequivalent des Phosphors zu 29,82.

Obwohl nun nicht der schwächste Grund vorhanden tis

diese Zahl für richtiger als die übrigen zu halten, so sieht sie Herr Jacquelain dennoch als eine Bestätigung der Versuche 6, 7, 8 und 9 an, ungeachtet der letztere P = 32,86 giebt, nimmt dann aus allen fünf Bestimmungen das Mittel, und findet so als Endresultat für das Aequivalent des Phosphors die Zahl 29,83.

Legt man die Zahlen, wie ich sie oben aus diesen vier Versuchen berechnet habe, zu Grunde und combinirt sie mit No. 10, so findet man P = 30,23.

Die Abweichung von der Zahl, welche ich für das Aequivalent des Phosphors aufgestellt habe, beträgt also 0,77 und würde noch weit grösser sein, wenn der Versuch 9 nicht in das obige Mittel mit einbezogen wird, wie es eigentlich geschehen sollte, denn dann erhielt man P = 29,57.

Ich kann nicht schliessen, ohne den Wunsch auszudrücken, dass Aequivalentbestimmungen wie die obigen sich doch ja nicht oft wiederholen möchten, indem diess entweder zu grosser Verwirrung führen, oder mindestens Arbeiten wie die vorliegende hervorrufen würde, die wahrlich nicht zu den angenehmen gehören, und wenn auch nothwendig, doch zur Förderung der Wissenschaft nichts beitragen.

Literatur.

Einleitung in die Mineralquellenlehre. I. Grundzüge der Mineralquellenlehre. II. Die Mineralquellen Deutschlands und der Schweiz. Von Dr. B. M. Lersch, Arzt zu Aachen. Erste Lieferung. Erlangen, Ferd. Enke, 1852. (Erscheint in 3 Lieferungen.)

XLVII.

Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda.

Von

Theodor Remy aus Wesel.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.)

Da es von Interesse schien, die Zusammensetzung der in Aegypten natürlich vorkommenden, von den Mineralogen Trona genannten, Soda genauer kennen zu lernen, unterwarf ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Fresenius, eine echte Probe derselben einer sorgfältigen Analyse.

Die Resultate derselben, nebst kurzer Angabe der Methode, theile ich im Folgenden mit.

Die Substanz, von hellgrauer Farbe, hat ein krystallinisches Gefüge, an der Oberfläche zerfallen. In kaltem Wasser ist sie langsam, in heissem leichter löslich, bis auf einen kleinen Rückstand, der nur zum Theil von Salzsäure, unter geringem Aufbrausen, aufgenommen wird.

20 Grm. derselben wurden mehrere Tage kalt mit Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat auf 600 Grm. gebracht. Der Rückstand, aus Kieselsäure, Kohlensäure, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia bestehend, wurde gelinde geglüht und gewogen. Er betrug 0,8213 Grm. = 4,106 p. C.

Von der so bereiteten Lösung wurde ein Theil zur qualitativen Analyse benutzt. Dieselbe ergab folgende Bestandtheile:

Natron (kein Kali),
Kalk (wenig),
Magnesia (Spuren),
Chlor,
Schwefelsäure,

Kohlensäure,
Kieselsäure,
Borsäure (Spur),
Organische Materie (wenig).

Mit dem Reste der Lösung wurden nun folgende Bestimmungen gemacht:

a) 100 Grm., mit Salpetersäure angesäuert, und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, gaben 0,6692 Grm. Chlorsilber = 4,950 p. C. Chlor.

b) 100 Grm. mit Salzsäure bis sauer, und dann mit Chlorbaryum versetzt, gaben 0,1176 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,210 p. C. Schwefelsäure.

c) 100 Grm. mit Chlorbaryum und kaustischem Baryt gefällt: 4,9229 Grm. schwefelsauren + kohlensauren Baryt.

Zieht man davon ab den in b erhaltenen schwefelsauren Baryt, so bleibt 4,8053 Grm. kohlensaurer Baryt, entsprechend 1,072 Grm. Kohlensäure = 32,160 p. C.

d) 100 Grm. mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft, geglüht, und in Wasser und Salzsäure gelöst, liessen einen Rückstand von 0,0048 Grm. Kieselerde = 0,144 p. C. — Im Filtrat wurden noch 0,0026 Grm. Kalkerde (= 0,078 p. C.) so wie eine Spur Magnesia nachgewiesen.

e) Weitere 100 Grm. der Lösung wurden zur Trockne verdampft, geglüht, und die Gesammtsalze gewogen = 2,787 Grm.

Diese bestanden aus:

Schwefelsaurem Natron,
Chlornatrium,
Kohlensaurem Kalk,
Kieselsaurem Natron und
Kohlensaurem Natron.

Da nun die Mengen der beiden ersten Salze aus a und b, die des kohlensauren Kalks und kieselsauren Natrons aus d bekannt sind, so ergiebt sich die Menge des letztern Salzes aus der Differenz.

Gesammtsalze		2,2787 Grm.
Schwefels. Natron	0,0715	
Chlornatrium	0,2720	
Kiesels. Natron	0,0096	
Kohlens. Kalk	0,0046	
	0,3577	= 0,3577
	Rest	= 1,9210 Grm. kohlens. Natron.

Vorstehendem kohlens. Natron entsprechen:	0,797 Grm.	Kohlensäure,	
„ „ Kalk „	0,002 „	„	
Summe der beim gelinden Glühen nicht entweichenden Kohlensäure	= 0,799 Grm.	= 23,970	p. C.
In c wurde im Ganzen gefunden		= 32,160	„
Beim Glühen ging an Kohlensäure weg		= 8,190	„

Zur Bestimmung des Wassers wurde die in einer Kugelröhre enthaltene lufttrockne Substanz in einem Strome getrockneter Luft geglüht und das ausgetriebene Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen und bestimmt.

1,1963 Grm. Substanz gaben 0,2353 Grm. Wasser = 19,669 p. C.

Zur Controle der Bestimmung der Gesammt-Kohlensäure wurden noch einige Versuche nach der Methode von Fresenius und Will angestellt, welche befriedigende Resultate lieferten. So gaben 7 Grm. Substanz: 2,29 Grm. Kohlensäure, 5,5 Grm. Substanz: 1,800 Grm. Kohlensäure u. s. m., entsprechend also einem Kohlensäuregehalt von 32,714 resp. 32,727 p. C. (Das Plus von 0,55 bis 0,56 p. C. gegen die Bestimmung in c scheint aus der Zersetzung des kohlensauren Kalks herzurühren, welcher, wie am Eingang gesagt, bei der Auflösung in Wasser als unlöslicher Rückstand zurückbleibt) Um bei den letztern Versuchen ein Entweichen von Chlorwasserstoffsäuregas, aus der Zersetzung des Chlornatriums, zu verhüten, wurde der Substanz jedes Mal eine entsprechende Menge einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak beigegeben.

Zur Controle der beim Glühen entweichenden Kohlensäure wurden 1,5166 Grm. Substanz in einem Platintiegel geglüht. Der Glühverlust betrug 0,4326 Grm. = 28,524 p. C.

Zieht man davon ab das entweichende Wasser mit	19,669	„
so bleibt für entweichende Kohlensäure	= 8,855	„
Unter c wurde gefunden	= 8,190	„
Die Differenz von	0,665	„

wird, wie die obige, aus der Zersetzung des kohlensauren Kalks herrühren; zugleich muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Bestimmungen mit der *lufttrocknen* Substanz zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden, und ein verschiedener Wassergehalt desshalb leicht möglich sein konnte.

Zusammenstellung.

100 Theile der lufttrocknen Salzmasse enthielten:

Chlornatrium	8,160
Schwefelsaures Natron	2,147
Kieselsaures Natron	0,288
Zweifach kohlensauren Kalk	0,200*)
Anderthalbfach kohlensaures Natron	47,292**)
Einfach kohlens. Natron	18,430
Doppeltkohlens. Magnesia, Borsaures Natron, Organische Materien	Spuren
Wasser	19,669
In Wasser unlöslicher Rückstand	4,106
	100,292

XLVIII.

Analyse von carrarischem Marmor, bester Qualität.

Von

Ph. M. Kaeppel aus Schweinfurt.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Fresenius in Wiesbaden.)

Der Marmor war feinkörnig, schneeweiss und von 2,699 spec. Gewicht bei 27° C. Zur Analyse wurde im Wasserbade getrockneter Marmor verwandt.

7,1684 Grm. Marmor ergaben dabei 0,0008 Verlust, also p. C. 0,0111 Wasser. Bei fortgesetztem Trocknen bis zum gelinden Glühen hat sich kein weiterer Verlust ergeben.

Kohlensäurebestimmung.

0,6805 Grm. Marmor mit der etwa vierfachen Menge völlig wasserfreien Boraxglases bei allmählich gesteigerter Hitze zu einem klaren Glase geschmolzen, erwiesen Verlust an Kohlensäure 0,2992 gleich 43,9676 p. C.

Der wiederholte Versuch ergab ein constantes Resultat.

---

*) Enthaltend Kohlensäure = 0,122. Davon $1/2$ = 0,061

**) Enthaltend Kohlensäure = 24,387. Davon $1/3$ = 8,129

8,190 = der beim Glühen entweichenden Menge.

Unlöslicher Rückstand (Quarzsand).

6,5063 Grm. in verdünnter Salzsäure, zuletzt unter Erwärmen, gelöst, ergaben 0,0099 Grm. Rückstand

gleich 0,1521 p. C. Quarzsand.

7,0412 Grm. auf gleiche Weise behandelt lieferten 0,0125 Rückstand

gleich 0,1594 p. C.

im Mittel 0,1558 „ Quarzsand.

Eisenoxyd-, Manganoxydul- und Thonerde-Bestimmung.

1,9933 Grm. Marmor wurden in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Chlorwasser versetzt und mit Ammon gefällt, der Niederschlag wurde wieder in Salzsäure gelöst und nochmals auf dieselbe Art gefällt. Erhalten 0,0017 Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde zusammen;

gleich 0,0852 p. C.

4,513 Grm. Marmor auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,0036

gleich 0,0797 p. C.

im Mittel 0,0825 „ Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde zusammen.

Das Eisen war grösstentheils als Oxyd vorhanden.

Kieselsäurebestimmung.

8,3819 Grm. Marmor wurden in Salzsäure gelöst, zweimal im Wasserbad zur Trockne verdampft, zuletzt etwas stärker erhitzt, mit Salzsäure und Wasser gelöst, filtrirt, Rückstand geglüht und gewogen, lieferten

0,0130 Grm. Rückstand; aus demselben die Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron gelöst, gaben

0,0125 Rückstand, also

0,0005 Grm. Verlust an Kieselsäure,

gleich 0,0059 p. C. Kieselsäure.

Kalkbestimmung.

1,9933 Grm. Marmor in Salzsäure gelöst und mit Ammon gefällt, das Filtrat heiss mit oxalsaurem Ammon niedergeschlagen lieferten 1,9691 Grm.

gleich 98,7859 p. C. kohlensauren Kalk.

4,5093 Grm. Marmor ebenso behandelt gaben 4,4527 Grm.
gleich 98,7448 p. C.
im Mittel 98,7654 „ kohlensauren Kalk.

Magnesiabestimmung.

7,8412 Grm. Marmor in Salzsäure gelöst, erst mit Ammon, dann mit kohlensaurem Ammon und einigen Tropfen oxalsaurem Ammon ausgefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und zur Verjagung der Ammonsalze geglüht, den Rückstand in Sälzsäure gelöst und mit Ammon zur Entfernung etwaiger aus dem Porzellan aufgenommener Thonerdespuren einige Zeit hingestellt, filtrirt und zuletzt mit phosphorsaurem Natron gefällt, ergaben

0,0936 Grm. phosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,03363 Grm. Magnesia
gleich 0,4288 p. C. Magnesia, welche binden
0,4714 „ Kohlensäure
zu 0,9002 „ kohlensaurer Magnesia.

Die Alkalienprüfung ergab ein negatives Resultat.

7,7127 Grm. Marmor wurden in reiner Essigsäure gelöst, zur Trockne verdampft, geglüht, mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit etwas kohlensaurem Ammon zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, zeigte neutrale Reaction, also Abwesenheit der Alkalien.

Phosphorsäurebestimmung.

Die Prüfung mit molybdänsaurem Ammon und Salzsäure zeigte in einer bedeutenden Gelbfärbung Spuren von Phosphorsäure; ein Niederschlag konnte aber nicht erzielt werden.

Procentische Zusammensetzung.

Unlöslicher Rückstand (Quarzsand)	0,1558		
Eisenoxyd, Manganoxydul u. Thonerde	0,0825		
Kalk, kohlensaurer	98,7654	entspr.	43,4567 Kohlens.
Magnesia, kohlensaure	0,9002	„	0,4714 „
Kieselsäure 0,0059 p. C., Spuren von Phosphorsäure und Verlust	0,0961	Sa.	43,9281 „
	100,0000		

XLIX.

Chemische Untersuchung des Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen Vorlagen dient.

Von

H. v. Seckendorff aus Gera.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. R. Fresenius in Wiesbaden.)

Da sich nicht jeder Thon gleich gut eignet zur Bereitung der Vorlagen, welche bei der Salzsäurefabrikation zum Condensiren angewendet werden, so hielt ich es für interessant, den zu den bewährten Elsasser Vorlagen angewendeten Thon näher kennen zu lernen. Das von mir analysirte Thongemenge wird aus 3 verschiedenen Thonen, welche zu gleichen Theilen zusammengeknetet werden, dargestellt. Nur einer der Thone findet sich am Orte der Fabrikation (Oberbetschbach bei Hagenau im Elsass). Diese Notizen, sowie das der Untersuchung unterworfene Thongemenge sind mir durch einen Darsteller der Vorlagen, welchen ich zu sprechen Gelegenheit hatte, geworden. — Vielleicht finde ich später Zeit, auch die einzelnen Thone zu analysiren.

Das untersuchte Thongemenge hat die Eigenschaften des Pfeifenthons; es haftet stark an der Zunge, ist vollkommen plastisch, zerfällt im Wasser unter Entwicklung kleiner Luftblasen, braust nicht mit Säuren; zerspringt, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, heftig. Beim Glühen in einer Glasröhre liefert es nur Wasser, keinen Salmiak; seine Farbe ist grauweiss.

Die Analyse wurde im Allgemeinen genau nach derselben Methode ausgeführt, welche Herr Prof. Fresenius bei der Untersuchung der Nassauischen Thone angewendet hat*); ich kann

*) „Chemische Untersuchung einiger der wichtigsten Nassauischen Thone von Prof. R. Fresenius", Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau, Heft 8 (1852) pag. 145; — auch dieses Journ. LVII, 65.

desshalb auf die betreffende Abhandlung verweisen. — Um zunächst die Gemengtheile des Thons kennen zu lernen, unterwarf ich denselben einer mechanischen Analyse, und bediente mich dabei des Fr. Schulze'schen Schlämmapparats*).

Ich erhielt hierdurch die nachstehenden Resultate.

100 Theile lufttrocknen Thons enthielten:

Streusand	12,56
Staubsand	1,79
Feinste abschlämmbare Theilchen	74,70
Wasser	10,95
	100,00

Chemische Analyse.

A. Qualitative Untersuchung.

a) Behufs der qualitativen Prüfung wurde der Thon mit Wasser gekocht, dem etwas salpetersaures Ammon zugesetzt wurde, um ein klares Filtrat zu erhalten. Bei dem Verdampfen des Filtrats blieb ein Rückstand, welcher, stärker erhitzt, die Anwesenheit organischer Materien zu erkennen gab. In dem Filtrate wurden ferner nachgewiesen Kochsalz und Gyps, d. h. Chlor, Schwefelsäure, Natron und Kalk.

b) Eine zweite Probe, mit Salzsäure warm digerirt, gab ein Filtrat, in welchem sich ausser den bei a angeführten Substanzen noch Eisenoxyd, Magnesia und Thonerde fanden.

c) Durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Verdampfen des Filtrats mit Salzsäure wurde ein Rückstand erhalten, welcher, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, Kieselsäure hinterliess.

B. Quantitative Analyse.

In Betreff der Methode verweise ich auf die oben erwähnte Abhandlung des Herrn Prof. Fresenius. Der Thon wurde bei 130° getrocknet. Die Alkalien wurden bestimmt, indem man eine abgewogene Menge des Thons, nach Befeuchtung mit reiner concentrirter Schwefelsäure, in einem Bleigefässe 8 Tage lang der Einwirkung von Fluorwasserstoffgas überliess. Die so aufgeschlossene Masse verdampfte man mit reiner Schwefelsäure zur Trockne, und verjagte den Säureüberschuss durch fortgesetztes Erhitzen. Die rückständige Masse wurde mit Wasser gekocht, mit Ammon, kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon ver-

*) Journ. f. pr. Chemie Bd. XLVII, pag. 241.

setzt, und nach längerem Stehen der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde verdampft, der Rückstand geglüht, in wenig Wasser gelöst, mit krystallisirtem kaustischem Baryt erwärmt und abfiltrirt, um die Magnesia von den Alkalien zu trennen. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällte man den überschüssig zugesetzten Baryt durch Schwefelsäure, verdampfte das so erhaltene Filtrat zur Trockne, glühte mit etwas kohlensaurem Ammon, löste in Wasser, setzte etwas kohlensaures Ammon zu, und filtrirte von dem noch niedergefallenen kohlensauren Kalke ab. Das Filtrat wurde wiederum verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Die so erhaltenen schwefelsauren Alkalien wurden in Wasser gelöst, mit Chlorstrontium gefällt, von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Strontian abfiltrirt und im Wasserbad mit Platinchlorid zur Trockne gebracht, mit Weingeist und etwas Wasser digerirt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, und, nach vollständigem Auswaschen mit Weingeist und Wasser, bei 100° getrocknet. Das so erhaltene Kaliumplatinchlorid, auf schwefelsaures Kali berechnet und von obigen schwefelsauren Alkalien abgezogen, ergab die Menge des schwefelsauren Natrons.

Salzsäure und Schwefelsäure wurden, nach der bekannten Weise, durch Fällung mittelst salpetersaurem Silberoxyd und Chlorbaryum in der wässrigen Lösung bestimmt.

a) 2,0932 Grm. des bei 130° getrockneten Thones gaben Glühverlust: 0,1652 Grm. = 7,89 p. C. Wasser,

b) 0,9246 Grm. Thon gaben: Kieselsäure 0,5948 = 64,32 p. C.
Eisenoxyd + Thonerde 0,1936 = 20,94 p. C.
Eisenoxyd 0,0164 = 1,76 p. C.
Schwefelsauren Kalk 0,0330 = 1,46 p. C. Kalk,
Pyrophosphors. Magnesia 0,0275 = 1,08 p. C. Magnesia.

c) 9,196 Grm. Thon gaben 0,0165 schwefelsauren Baryt = 0,02 p. C. Schwefelsäure.

d) 9,3036 Grm. Thon gaben 0,008 Chlorsilber = 0,02 p. C. Chlor.

e) 0,4533 Grm. lufttrockner Thon gaben 0,0363 Grm. schwefelsaure Alkalien und 0,0535 Grm. Kaliumplatinchlorid. Diess, berechnet auf Procente des bei 130° getrockneten Thons, entspricht:

2,33 p. C. Kali und 1,70 p. C. Natron.

Zusammenstellung.

Procentische Zusammensetzung des bei 130° getrockneten Thongemenges:

Kieselsäure	64,32	p. C.
Thonerde	19,18	„
Eisenoxyd	1,76	„
Kalk	1,46	„
Magnesia	1,08	„
Schwefelsäure	0,02	„
Chlor	0,02	„
Kali	2,33	„
Natron	1,70	„
Wasser	7,89	„
	99,76	„

L.

Natürlicher Schwefel in Hamburg.

Von

G. Ulex.

Wie früher die Austiefung des Grundes der Nikolai-Kirche zur Auffindung der merkwürdigen Struvit-Krystalle Veranlassung gab, so haben auch jetzt die Erdarbeiten, die in Folge der Erweiterung des Hafens vorgenommen werden, nicht uninteressante Erscheinungen dargeboten.

Die Erde aus der Nähe des hölzernen Wamses wird zur Ausfüllung des Fleth's oder besser der Kloake hinter dem Kehrwieder benutzt, und parallel mit diesem letztern ein Siel angelegt. Hiebei nun stiessen die Arbeiter auf eine graue Erdschicht, die einen so pestilenzialischen Geruch verbreitete, dass sie nur kurze Zeit in derselben auszudauern vermochten und oft alle halbe Stunden abgelöst werden mussten. Der Dunst erregte Schwindel, vorzugsweise aber wirkte er entzündlich auf die Augen, die unter stechenden Schmerzen fortwährend thränten. Manche Arbeiter wurden von der schlechten Luft so sehr afficirt, dass sie ausser der Zeit ihre Thätigkeit einstellen und unter Beistand ihrer Mitarbeiter aus der Baugrube und nach Hause geschafft werden mussten. Dabei liefen die eisernen

Werkzeuge und kupfernen Pumpen im Nu an, und Geld und sonstige metallene Gegenstände in den Taschen der Arbeiter wurden geschwärzt. Dass diese Erscheinungen für Schwefelwasserstoff-Entwickelung, die wir ja überall finden, namentlich wo thierische Ueberreste faulen, sprechen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Der graue Erdstrich nun, der diess Gas aushauchte, wurde zweimal, jedesmal in einer Tiefe von 18 Fuss durchschnitten, das erstemal in der Nähe der Abendroth'schen Dampfmühle, und später in der des Sandthors; man fand ihn 2 bis 3 Fuss mächtig und an jeder Stelle 150 Fuss lang. Untersuchte man die Masse näher, so zeigte sie sich ganz von Schwefeltheilen durchdrungen, die in seltneren Fällen Erbsen- bis Wallnussgrösse erreichten, meistens aber bedeutend kleiner und nur mit Hülfe einer Loupe zu erkennen waren. Unterm Mikroskop bemerkt man ganze Drusen sehr regelmässiger Schwefelkrystalle, welche, bei einer Grösse von einer halben Linie, rhombische Oktaeder mit abgestumpften Kanten und spiegelglänzenden Flächen darstellten. Unzählige dieser Krystalle durchweben die erdige Masse, das Licht reflectirend stellen sie eben so viele blitzende Punkte dar. Neben diesen gelben Krystallen bemerkt man noch kleine weisse erdige Parthieen, die der Untersuchung zufolge schwefelsaure Kalkerde sind.

Woher dieser Schwefel, woher der Gyps?

Die ganze Gegend ist eine aufgeschüttete, und bildete unzweifelhaft einen Ort, an den jeglicher Abraum geschüttet ward; dafür spricht, wenn's nicht historisch nachgewiesen werden könnte, die Natur der aufgegrabenen Masse, welche sehr ungleichförmig ist, Dinge aller Art und unter andern so viel Knochen enthält, dass die Arbeiter täglich gegen 1000 Pfund derselben sammeln konnten. Auch konnte man mit Hülfe von absolutem Alkohol fettsaure Ammoniak- und Kalksalze (Adipocire) ausziehen. Anzunehmen, Schwefel und Gyps wären auch hingeschüttet, ist, wenn auch nicht unmöglich, doch im höchsten Grade unwahrscheinlich; die Fundstelle ist dazu zu bedeutend. Auch kommt der Schwefel in der Form gar nicht im Handel vor. Jeglicher Zweifel aber hinsichtlich ihrer Bildung muss schwinden, wenn man die allerliebsten kleinen Krystallgruppen von Schwefel sieht, welche theils die lockern Zwischenräume der Masse aus-

kleiden, theils zu Millionen durch sie verbreitet sind. Die können nur allmählich an Ort und Stelle entstanden sein. In dem reichlichen Schwefelwasserstoff sind die Bedingungen zu ihrer Entstehung genügend gegeben. Mit Luft in Berührung, die im porösen Erdreich nicht ausgeschlossen war, bildeten sich nach Umständen bald Schwefel und Wasser, bald Schwefelsäure und Wasser; letztere vorzugsweise da, wo Kalk vorhanden war, um sie zu sättigen. Schwefel muss ja allemal ausgeschieden werden, wo Luft mit jenem Gase in Wechselwirkung tritt; wenn man ihn bis jetzt nicht fand, so kommt es theils daher, dass er zu sehr vertheilt war, um wahrgenommen werden zu können, theils weil er übersehen wurde. Auf ähnliche Weise entstehen Schwefel und Gyps aus den Schwefelwasserstofffumarolen in der Nähe thätiger oder erloschener Vulkane.

LI.

Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser.

Von

Ventzke.

Erster Versuch.

Ich verfertigte mir eine wässrige Rohrzucker-Lösung von ganz genau bestimmtem Zuckergehalt, und füllte damit zur Hälfte einen Filtrir-Cylinder mit Schrauben-Ventil an, wie die Besitzer meines Saccharimeters ihn kennen. In diese Zuckerlösung wurde nun so viel einer sehr feinkörnigen Knochenkohle geschüttet, dass alle Zwischenräume derselben durch jene Lösung ausgefüllt waren, folglich keine Flüssigkeit über der Kohle stand. Die Knochenkohle war ganz frisch geglüht, wurde noch glühend in ein luftdicht verschlossenes Gefäss gebracht und zur Abkühlung hingestellt, so dass jede Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft vermieden war. Der Cylinder mit der Mengung von Kohle und Zuckerlösung wurde nun bei gewöhnlicher Stubentemperatur etwa

zehn Stunden unberührt gelassen, dann wurde die Zuckerlösung an verschiedenen Stellen des Cylinders untersucht und überall das gleiche Resultat gefunden, nämlich: *dass die Lösung 3,2 p. C. an Zucker verloren hatte,* wenn man nämlich ihren ursprünglichen Gehalt mit 100 bezeichnet. Die Kohle musste also die Zuckerlösung nicht unverändert aufgenommen, sondern durch grössere Verwandtschaft zum Zucker sich vorzugsweise desselben bemächtigt haben. Dieser Versuch ist wohl der einfachste, welcher in der Beziehung gemacht werden kann, da man nur mit zwei Factoren: *Zucker und Wasser* auf der einen und Kohle *ohne* Wasser auf der andern Seite zu thun hat. Es musste sich also die grössere oder geringere Verwandtschaft der Kohle zum Wasser oder Zucker hier unzweideutig kundgeben oder nicht.

Zweiter Versuch.

Er wurde ganz wie der erste mit derselben Zuckerlösung und Kohlensorte gemacht, und nur dahin abgeändert, dass die ganz trockene Kohle innig mit 10 p. C. Wasser gemengt wurde. Letzteres wurde so vollständig von der Kohle aufgenommen und in ihren Poren condensirt, dass *dem äussern Ansehen nach* die Kohle eben so trocken erschien als vor der Hinzufügung des Wassers. Das Ergebniss des Versuchs war, dass die Zuckerlösung 14,8 p. C. ihres Zuckergehaltes verloren hatte. Hier stellten stellten sich die Verhältnisse schon anders als im ersten Versuch. Die Kohle konnte noch eine bedeutende Menge der Zuckerlösung aufnehmen; sie that das nicht, sondern schied von dem Wasser aus, was sie bereits in ihren Poren condensirt enthielt, und nahm dafür vorzugsweise Zucker aus der sie umgebenden Lösung auf, während das von der Kohle ausgeschiedene Wasser jene verdünnte.

Thatsächlich musste also die Kohle bei Beendigung des Versuchs in ihren Poren eine condensirtere Zuckerlösung enthalten, als die in den Zwischenräumen es war. Hier zeigt sich also unzweifelhaft eine Art Contact-Wahlverwandtschaft, wenn man einen Namen dafür haben will, denn es wird das schon in der Kohle befindliche mit nicht geringer Kraft festgehaltene Wasser vom Zucker mehr oder minder ausgetrieben. Hierin unterscheidet sich also dieser Versuch vom ersten, wo die Kohle wasserfrei auftritt.

Es giebt aber Beobachtungen, welche Ansichten verschiedener Art durch ihre Eigenthümlichkeit hervorzurufen im Stande sind. Werden grössere Massen frisch gebrannter grobkörniger Knochenkohle mit etwa 5—7 p. C. Wasser benetzt, in Haufen hingeschüttet, so entsteht eine bedeutende Temperatur-Erhöhung innerhalb derselben, die unter Umständen bis zum Glühen und theilweisem Weissbrennen der Kohlen sich steigern kann. Beispiele ähnlicher Art sind schon früher beschrieben worden, und dürften kürzlich bei Berlin vorgekommene Feuersbrünste ihre Entstehung auf diese Weise gefunden haben. Diese Erscheinung mag sich nach den herrschenden Ansichten leicht erklären lassen. Ich führe sie hier nur an in Beziehung zu nachfolgendem, erfahrungsmässig Feststehendem.

Wenn man sehr feinkörnige, etwa 60 Körner per Milligramm enthaltende, jedoch von allem Pulverigen befreite, höchst wirksame Kohle in grossen Massen und in gegen Abkühlung möglichst geschützten Gefässen mit beinahe kochendem Wasser auswäscht, dann dem Wasser eine concentrirte Rohzuckerlösung von etwa 1,3 spec. Gewicht folgen lässt, so wird das Wasser mit Leichtigkeit von der Zuckerlösung verdrängt. Hat letztere nun ebenfalls eine hohe Temperatur, etwa 85 — 95 Grad, so entsteht, trotzdem dass die Kohle völlig von Wasser durchnässt war, eine Wechselwirkung eigenthümlicher Art zwischen Zuckerlösung und Kohle. Letztere muss nämlich die Eigenschaft haben, die Zukkerlösung bedeutend stärker zu condensiren als das Wasser, denn es erfolgt nun, ganz analog mit der oben erwähnten Einwirkung von Wasser auf *trockne* Kohle, eine so ansehnliche Temperatur-Erhöhung, dass sie sich, wenigstens in den Poren der Kohle, mindestens bis auf 210 Grad steigern muss, denn *der Zucker wird in Caramel**) *verwandelt,* es entwickelt sich plötzlich, durch Ausscheidung von Bestandtheilen des Wassers aus dem Zucker, *Wasserdampf* in Masse nebst einigen andern gasförmigen Producten, und eine Explosion ist die nothwendige Folge davon. Diese extreme schnell eintretende Wirkung findet allerdings nur unter den oben angegebenen Verhältnissen und Bedingungen statt. Sind die Temperaturen des vorangehenden Wassers und der nachdrückenden Zuckerlösung etwas niedriger, so geschehen nur

*) Péligot in Erdmann's Journ. f. prakt. Chemie Bd. XV, S. 111

theilweise Zersetzung des Zuckers in Caramel, welcher in der durch die Kohle filtrirenden Zuckerlösung leicht zu entdecken ist und sie mehr oder minder stark bräunt. Hält man die Wärmegrade noch niedriger, so erfolgt keine Zersetzung des Zuckers und nur eine bedeutende Erhöhung der Temperatur der abfliessenden Zuckerlösung zeugt von der unumgänglichen Verdichtung letzterer in den Poren der Kohle.

Es steht die Thatsache fest, dass eine Zuckerlösung, je concentrirter, desto leichter, das Wasser völlig aus der Kohle verdrängt, während umgekehrt Wasser die Zuckerlösung weit schwieriger austreibt, obgleich gerade das Gegentheil stattfinden müsste, wenn rein mechanische Hindernisse zu überwinden wären, da im letzteren Falle ja die schwerere Flüssigkeit unten, die leichtere oben sich befindet. Auch diese Erfahrung spricht für eine grössere Verwandtschaft der Kohle zum Zucker.

LII.

Ueber gewisse isomere Umwandlungen der Fette.

Von

Patrik Duffy.

(*Quat. Journ. of the Chem. Soc. V*, 197.)

Bei der Unsicherheit über den Schmelzpunkt der Stearine hat der Verf. eine Arbeit unternommen, die bemerkenswerthe Resultate über den Einfluss der Wärme auf die Fette geliefert hat. Wir theilen dieselben mit Ausschluss der historischen und einiger anderer weniger wichtigen Notizen mit seinen eigenen Worten mit.

Es giebt drei Wege, auf denen die chemische Reinheit der Glycerinfette ermittelt zu werden pflegt: 1) dass fortgesetzte Krystallisationen keine Aenderung im Schmelzpunkt des Fettes hervorbringen; 2) dass der krystallisirte Theil und der in der Mutterlauge gelöst bleibende im Schmelzpunkt gar nicht oder

nur sehr wenig von einander abweichen; 3) dass die bei der Verseifung gebildete Säure ihren Schmelzpunkt nicht ändert.

Durch das erste jener Kennzeichen haben sich die Chemiker bisher bei der Reinigung der Fette leiten lassen, aber obgleich es zum Ziel führt, kann es doch, wenn es nicht sehr vorsichtig angewendet wird, Täuschungen veranlassen und hat diess in der That auch gethan.

Bei der Behandlung von Hammelfett mit Aether behufs der Darstellung von Stearin fand ich, dass zwischen zwei auf einanderfolgenden Krystallisationen nach der fünften das Thermometer kaum einen Unterschied im Schmelzpunkt angab, wenn aber die Producte der beiden Krystallisationen unter denselben Umständen geschmolzen wurden, machte sich ein Zeitunterschied im Beginn des Schmelzens bemerkbar, welcher immer grösser ist, je weiter von einander entfernt zwei Proben in der Anzahl ihrer Umkrystallisationen stehen. Wenn daher das Thermometer auch keinen Unterschied im Schmelzpunkt zweier auf einander folgenden Krystallisationen angiebt, so ist dasselbe doch ganz empfindlich für den Unterschied im Schmelzpunkt von Substanzen, von denen die eine zwei oder dreimal öfter als die andere krystallisirt worden ist.

Statt mich ganz auf dieses Merkmal zu verlassen, nahm ich das zweite als Führer an, welches theoretisch gesprochen darin besteht, so lange aus Aether zu krystallisiren, bis das in der Mutterlauge Gelöste mit dem Krystallisirten gleichen Schmelzpunkt hat. Ich sage theoretisch gesprochen, denn selbst nach 32 Krystallisationen differirte der Rückstand in der Mutterlauge nach Entfernung einer zweiten Parthie Krystalle im Schmelzpunkt von der ersten Parthie um 2^0—3^0.

Ich glaubte, dass der Unterschied des Schmelzpunkts durch eine Zersetzung, die bei jedesmaliger Lösung der Substanz eintrete, veranlasst werde; diess bestätigte sich aber nicht.

Jede der erwähnten 32 Krystallisationen war mit ungefähr dem 50fachen Gewicht von der Substanz an Aether bewerkstelligt und die Mutterlauge abgegossen, wenn die Temperatur auf 16^0 gefallen war. Die Krystalle wurden zuerst mit warmem Aether gewaschen, dann stark mit den Händen zwischen Linnen gepresst; als aber die Substanz der Reinheit sich näherte, wurde

diess unterlassen und die Mutterlauge nur durch Abgiessen entfernt. Eine zweite und bisweilen eine dritte Portion Krystalle wurde aus der Mutterlauge erhalten und nach hinlänglicher Reinigung mit der ersten Partie vereinigt. In den ersten 5 oder 6 Krystallisationen betrug die Quantität Aether nur das 10—50fache vom Volum der Substanz, gegen das Ende aber bis zum 100-fachen. Auf diese Weise wurden aus 2 Kilogr. des rohen Fettes nicht mehr als 8 Grm. erhalten.

Nach 32 Krystallisationen zeigte die gewonnene Substanz einen Schmelzpunkt von 64° und lieferte eine Säure von 66°5 Schmelzpunkt. Sie besass keine für die Classe der Körper, zu denen Stearin gehört, verdächtigen Eigenschaften.

Die Methode zur Bestimmung des Schmelzpunkts war folgende: an dem umgebogenen Ende eines Platindrahts wurde ein Kügelchen der Substanz angeschmolzen und dieses in ein Gefäss mit vorher ausgekochtem Wasser gehangen. Die Temperatur des Wassers wurde in einem Sandbade über einer Gaslampe regulirt. Die vollkommene Berührung zwischen dem Kügelchen und dem Wasser vergewisserte die Gleichheit ihrer Temperatur. Die Temperatur, bei welcher zuerst ein schmaler Ring flüssigen Fettes rings um die Kugel sich zeigte, wurde als Schmelzpunkt genommen. Der Schmelzpunkt von Körpern, welche, wie Stearinsäure, nicht amorph, sondern krystallinisch erstarren, lässt sich am besten in dünnwandigen Capillargefässen beobachten, denn mit dem Wasser in unmittelbarer Berührung dringt letzteres in die Zwischenräume der Krystalle, bleibt in der geschmolzenen Masse suspendirt, giebt ihr ein opalisirendes Ansehen und erschwert die Erkennung des wahren Schmelzpunkts.

Während der Darstellung der Stearine auf die angegebene Weise hatte ich Gelegenheit, ihren Schmelzpunkt in verschiedenen Stadien ihrer Reinheit zu bestimmen. Da sie nicht, übereinstimmend mit den Gesetzen der latenten Wärme, stets bei derselben Temperatur erstarrte, wobei sie geschmolzen war, zeichnete ich die Erstarrungspunkte einer grossen Anzahl von Versuchen auf und fand, dass der Erstarrungspunkt in vielen Fällen 12°2—12°8, aber nie tiefer, in wenigen Fällen jedoch nur eben 2° unter dem Schmelzpunkt lag. Diese Beobachtungen hatte ich mit nicht ganz reiner Substanz gemacht, sie bestätigten sich aber auch an der reinen. Der tiefere Erstarrungspunkt war

nicht durch ein mechanisches Mittel, wie Umrühren, Bewegen u. dgl. zu erhöhen, er war überhaupt nicht unsicher und schwankend. Vielmehr zeigte sich stets, dass wenn die Temperatur 1°—2° über den Schmelzpunkt erhöht war, die Erstarrung 1° – 2° unter dem Schmelzpunkt eintrat; war die Temperatur aber 4° über den Schmelzpunkt gesteigert, so konnte die Erstarrung nur erst 12°2 unter dem Schmelzpunkt beobachtet werden.

Erhitzte man die 12°2 unter dem Schmelzpunkt erstarrte Stearine wieder bis 1° über den Erstarrungspunkt, so wurde sie meist durchsichtig, als wenn sie schmölze, sie nahm aber, mochte die Temperatur dieselbe bleiben oder sich steigern, ihre völlige Undurchsichtigkeit wieder an. Da diese Erscheinung sich auch an dem in trocknen geschlossenen Röhren befindlichen Fett zeigte, so muss die Ursache dafür einzig in der Wirkung der Temperatur liegen.

In dem oben erwähnten Versuch, wo das Fett ununterbrochen von einer niedrigeren Temperatur bis über den Punkt, wobei die Veränderung sich zeigte, erhitzt war, schienen die Umstände dafür zu sprechen, dass die niedrigste Temperatur im Stande sei, die Veränderung hervorzubringen. Es stand daher zu vermuthen, dass wenn das Fett plötzlich einer wenige Grade höhern, aber noch unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ausgesetzt würde, die Erscheinung sich noch deutlicher zeigen würde. Ein Kügelchen Stearine von 63° Schmelzpunkt, der reinsten die ich hatte, wurde in eine dünne an einer Seite capillar ausgezogenen Glasröhre gelegt, und diese mit dem das Kügelchen enthaltenden Ende in Wasser von 53°6 getaucht. Als nun am andern Ende des Rohres gesaugt wurde, zog sich das Fett durch den capillaren Theil in die Röhre, es war also flüssig geworden. Daraus folgt, dass das Fett wirklich bei der Temperatur schmolz, wobei es durchsichtig geworden und nachher bei derselben oder selbst bei höherer Temperatur wieder fest wurde*).

---

*) Seit ich meine Versuche beendet, habe ich bemerkt, dass Dr. Heintz (s. d. Journ. XLVIII, 382) beobachtete, dass Stearin aus Hammelfett von 62°—62°25 Schmelzpunkt in Wasser von 51°—52° durchsichtig und bei 58° wieder undurchsichtig wird. Er hat keine Erklärung gegeben, was dabei stattfindet, sondern nur bemerkt, dass die Stearine

Die Frage ist nun: ist die Stearine in jeder Beziehung nach wie vor dem Schmelzen dieselbe? d. h. hat sie dieselben Eigenschaften und die des Schmelzens bei dieser niedrigen Temperatur? Wenn sie nach dem Schmelzen und bei 53°6 erstarrend genommen und in Wasser von dieser Temperatur gelegt wird, schmilzt sie nicht, sie schmilzt also nur bei ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt von 63°. Sie ist also, indem sie schmilzt und bei 53°6 wieder erstarrte, in eine andere isomere Modification übergegangen. Der einzige Unterschied zwischen beiden Modificationen ist der, dass die eine unmittelbar unter ihrem Erstarrungspunkt, die andere nur 12°2 unter demselben schmilzt und dass die erstere mehr der Durchsichtigkeit sich nähert und mehr das Licht reflectirt als letztere.

Vor dem Schmelzen und Erstarren bei 53°6 hatte die Stearine die Eigenschaft, bei dieser und selbst bei niedrigeren Temperaturen zu schmelzen, bei so niedrigen, dass, wenn wir die Schlüsse bis zur Evidenz ziehen *(take the consequences as evidence)*, wir annehmen müssen, der erste Schmelzpunkt falle nahezu mit dem Erstarrungspunkte zusammen, welchen sie besitzt, nachdem sie 4° über ihren bis jetzt bekannten Schmelzpunkt erhitzt ist. Was ich damit meine, die Schlüsse bis zur Evidenz zu ziehen, ist diess, dass der Eintritt des Schmelzpunkts von 53°6 von dem Uebergang in eine Modification begleitet ist, die erst bei 63° schmilzt; wenn wir nun finden, dass dieser Uebergang die Folge davon ist, dass wir sie hinlängliche Zeit bei 51° erwärmen, so muss man, obwohl die Erscheinung des Schmelzens sich nicht zeigt, doch annehmen, dass sie bei dieser Temperatur schmilzt. Der Grund, warum dem Uebergang bei der hinreichenden niedrigsten Temperatur nicht die Erscheinung des Schmelzens vorangeht, besteht darin, dass nächst dem Wasser Fett die grösste Wärmecapacität besitzt, also einer der schlechtesten Wärmeleiter im flüssigen Zustande ist. Wenn also in

---

nicht flüssig wird. Seine Gründe für diesen Schluss bestehen in der Thatsache, dass ein dünnes Blättchen Stearin seine Form nicht verändert, obwohl es in Wasser von 52° durchsichtig wird. Als ich diesen Versuch wiederholte, fand ich, dass, wenn immer Stearine vollkommen durchsichtig wird, sie die Form annimmt, welche von der geschmolzenen Masse irgend einer andern Substanz angenommen wird.

dem obigen Experiment die Oberfläche des Kügelchens durch die Wärme des Wassers geschmolzen ist, so ist die oberflächliche Schicht schon wieder in dem modificirten Zustande erstarrt, ehe die Wärme zur nächst innern Schicht durchdringen kann. Bei der niedrigsten Temperatur also, bei welcher die Veränderung eintreten kann, ist ein Theil stets in dem einen oder andern festen Zustande und nie ist das Ganze durchsichtig, sondern nur verschiedene Theile in nach einander folgenden Zeitpunkten.

Es ist leicht zu erkennen, dass des ersten Schmelzpunkts Temperatur von der des Erstarrungspunkts abhängt (dem Erstarrungspunkt, nachdem 4° über den zweiten Schmelzpunkt erhitzt ist). Da alle Temperaturen über dem Erstarrungspunkt und unter dem zweiten Schmelzpunkt die Modification von höherem Schmelzpunkt hervorbringen, so muss, wenn der Erstarrungspunkt höher war als er ist, der erste Schmelzpunkt höher gelegen haben oder er konnte überhaupt nicht existirt haben.

Was ist nun die Ursache, warum, wenn die Temperatur nicht 4° über den zweiten Schmelzpunkt gesteigert wurde, die Erstarrung eintrat, bevor die Temperatur 12°2 unter diesen Schmelzpunkt fiel? Diess hängt davon ab, dass jenes ein anderer Schmelzpunkt und die Substanz eine andere ihm entsprechende isomere Modification ist.

Steigerte man die Temperatur bloss 1°—2° über den zweiten Schmelzpunkt, und liess sie dann 1°—2° darunter fallen, so begann die Erstarrung und schritt nicht plötzlich, wie beim gewöhnlichen Erstarrungspunkt, sondern allmählich fort und wenn sie vollendet war, hatte das Fett ein ganz verschiedenes Ansehen von dem jeder der früheren Modificationen, es war mehr undurchsichtig und zerreiblich und schmolz erst bei 66°5 oder 3°5 über seinem sonst bekannten Schmelzpunkt.

Um diese verschiedenen Modificationen zu unterscheiden, will ich sie nach der Reihenfolge ihrer Schmelzpunkte als erste, zweite und dritte bezeichnen, die erste schmilzt bei 51°, die zweite bei 63°, die dritte bei 66°5. Die letztere kann man auch die krystallinische nennen und es ist merkwürdig, dass die aus Aether erhaltenen Krystalle nur den dritten Schmelzpunkt besitzen, was so lange der Beobachtung entgangen ist.

Die zweite und dritte Modification sind darstellbar in der Temperatur zwischen dem ersten und zweiten Schmelzpunkt

und zwar, die zweite Modification in der niedrigeren, die dritte in der höheren Grenze dieses Zwischenraums. In diesem giebt es jedoch keinen besonderen Grenzpunkt, wo die Temperaturen für die Darstellung der beiden Modificationen sich scheiden. In dem angeführten Beispiel konnte die zweite Modification nur unter 56°, wenigstens innerhalb einer mässigen Zeit dargestellt werden; bei 56°5 schien ein Gemisch zu entstehen, während bei 57° und allen Temperaturen zwischen dieser und dem dritten Schmelzpunkt nur die dritte Modification sich bildete.

Daraus ergiebt sich also, dass weder die zweite noch die dritte Modification aus einer Substanz erhalten werden kann, die bis zum dritten Schmelzpunkt erhitzt ist, denn die dabei erhaltene Flüssigkeit erstarrt erst, wenn die Temperatur unter den ersten Schmelzpunkt gesunken ist und befindet sich dann natürlich in der ersten Modification.

Fassen wir das Angeführte zusammen, so ergiebt sich, dass die Stearine drei Schmelzpunkte hat, sie schmilzt und erstarrt beim ersten und zweiten, ist sie aber beim dritten geschmolzen, so erstarrt sie erst wieder, wenn die Temperatur unter alle drei gefallen ist, und dann kann man sie wieder beim ersten, zweiten und dritten Punkt zum Schmelzen bringen, der Erstarrungspunkt bleibt aber, wie vorher, unter allen drei. Diese Veränderungen können in der angegebenen Reihenfolge ohne den geringsten Verlust oder die geringste Zunahme an Gewicht bewerkstelligt werden.

In sehr unreinen Proben, deren Schmelzpunkt bei oder über 61° liegt, kann die dritte Modification nur durch Umkrystallisiren aus Aether oder einem andern Lösungsmittel erhalten werden. Nähert sich die Stearine der Reinheit, so sinkt der Eintritt des zweiten Schmelzpunkts, so dass eine Substanz, deren erster Schmelzpunkt bei 52° und deren dritter bei 69°7 liegt, wenn sie ununterbrochen vom ersten bis zum dritten Schmelzpunkt erhitzt wird, nicht bei einer zwischenliegenden Temperatur flüssig wird, wenn sie aber bei oder nahe bei ihrem ersten Schmelzpunkt geschmolzen und bei derselben Temperatur zum Erstarren gebracht war und dann plötzlich zu einer Temperatur erwärmt wird, die nach einer ungefähren Beurtheilung ein wenig über dem zweiten Schmelzpunkt liegt, z. B. bei 65°5, so schmilzt sie.

Während der zweite Schmelzpunkt so verschwand, näherte sich die höchste Temperatur für die Erzeugung der zweiten Modification, statt sich gleichzeitig mit den Schmelzpunkten zu erheben, mehr und mehr dem ersten Schmelzpunkt und auf diese Weise zogen sich die Grenzen für die Darstellung der zweiten Modification enger zusammen und erweiterte sich dagegen die der dritten. In der Probe, deren erster und dritter Schmelzpunkt bei 52° und 69°7 lagen, war die für die Erzeugung der zweiten Modification erforderliche höchste Temperatur ungefähr 55° oder 3° über ihrem ersten Schmelzpunkt, während in der unreineren Substanz von 51° Schmelzpunkt der correspondirende Punkt 56° war oder 5° über dem ersten Schmelzpunkt.

Diese Thatsachen, zufolge denen der Schmelzpunkt, das spec. Gewicht und äussere Ansehen der zweiten Modification zwischen denen der beiden andern mitten inne liegen, leiten zu dem Schluss, dass, wenn Stearine ganz rein sei, die höchste Temperatur, bei welcher die zweite Modification darstellbar ist, mit dem ersten Schmelzpunkt zusammenfallen würde, dass es folglich keine zweite Modification giebt, also auch nur einen ersten und zweiten Schmelzpunkt, und dass, was ich die zweite Modification genannt habe, nur ein Gemisch der beiden andern sei, welches seine Entstehung der Unreinheit der Substanz verdankt. Aber selbst wenn wir dessen sicher wären, so bliebe immer noch schwer zu erklären, wie die Verunreinigungen dies bewirken konnten. Mir scheint das Folgende ein starker Grund für die Annahme, dass sie kein Gemisch sei. Angenommen, es sei ein Gemenge, so müssen darin die relativen Quantitäten der ersten und dritten Modification so vorhanden sein, dass wenn der Schmelzpunkt der ersten überschritten ist, ihr Lösungsvermögen für letztere hinreichend ist, das Ganze einige Grade unter dem dritten Schmelzpunkt zum Schmelzen zu bringen. Wäre diess wahr, so müssten wir durch Vermehrung der Proportionen des Lösungsmittels (der ersten Modific.) den Schmelzpunkt des Ganzen noch mehr herabzudrücken im Stande sein. Aber ein Versuch zeigte, dass man ein Kügelchen der Substanz, deren zweiter Schmelzpunkt 63° war, in die zweite Modification versetzt wurde, indem man es schmolz und etwas über dem ersten Schmelzpunkt erstarren liess, es bei derselben Temperatur, 63°, nur theilweis flüssig wurde, und nach dem Erstarrenlassen war

der grössere Theil davon wieder in die erste Modification zurückgegangen.

Dr. Hittorff's Mittheilungen über das Selen zeigen, dass diese Substanz auch zwei allotropische Zustände und zwei Schmelzpunkte besitzt und ein ähnliches Verhalten beim Erstarren. Wenn nun das Weichwerden des Selens unter dem ersten Schmelzpunkt auf einer ähnlichen Ursache beruht, so ist die stärkste Analogie zwischen ihm und der Stearine vorhanden.

Die Stearine aus Hammelfett zeigt in verschiedenen Stadien ihrer Reinheit folgende Schmelzpunkte:

Anzahl der Krystallisationen.	Erstarrungspunkte.	Schmelzpunkte. 1.	2.	3.
5	49°	49°5	61°3	64°
17	50°5	51°	63°	66°5
32	51°7	52°	64°2(?)	69°7

Da die Zunahme des spec. Gew. im Allgemeinen mit dem Verlust an latenter Wärme zusammenhängt und die verschiedenen Modificationen der Stearine ohne Zweifel von den Unterschieden in der latenten Wärme abhängen, so war es von Wichtigkeit, ihre spec. Gew. so scharf als möglich zu bestimmen. Diess geschah auf folgende Art: eine Portion trockner Stearine ward in einem trocknen Fläschchen gewogen und dann mit Wasser übergossen bis 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die durch Schmelzen ausgetriebene Luft und unter der Luftpumpe der Rest entfernt, indem durch geeignete Vorrichtungen an die Stelle der ausgetretenen Luft Wasser von ungefähr 30° in das Fläschchen gelassen wurde. Dann erwärmte man das letztere mit seinem Inhalt bis zu der für die gewünschte Modification erforderlichen Temperatur, welche aber beträchtlich lange Zeit inne gehalten werden muss, weil sonst die langsame Abkühlung des Fetts zufolge seiner grossen specifischen Wärme und seinem schlechten Wärmeleitungsvermögen starke Irrthümer veranlasst.

Die folgende Tabelle giebt einen deutlichen Unterschied in der Dichtigkeit der verschiedenen Modificationen. Wo zwei Beobachtungen von derselben Substanz angeführt sind, da sind sie mit verschiedenen Mengen und in verschiedenen Fläschchen angestellt. Die Temperatur der Beobachtung bezieht sich auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit.

Specifische Gewichte.

Dritter Schmelzpunkt d. Substanz.	Temperatur b. Versuch.	Modificationen. 1.	2.	3.	Flüssig.
65°	15°	0,9872			
66°5	15°	0,9877			
69°7	15°	0,9867	1,0101	1,0178	
	15°	—	—	1,0179	
	51°5	0,9600	—	1,0090	
	65°5	—	—	0,9931	0,9245
	68°2	—	—	0,9746	

Die diesen Dichtigkeiten entsprechenden Volumina sind:

65°	15°	1,0129			
66°5	15°	1,0124			
69°7	15°	1,0134	0,9900	0,9825	
	15°	—		0,9824	
	51°5	1,0416		0,9910	
	65°5	—		1,0069	1,0816
	68°2	—		1,0260	

Hieraus folgt, dass die Dichtigkeit mit dem Zustande der Reinheit sich nicht merklich ändert, dass die dritte Modification dichter als die zweite, diese dichter als die erste und die flüssige weniger dicht, als jene der andern ist; dass die erste und dritte, obwohl fest, doch sich mit Zunahme der Temperatur viel schneller ausdehnen als Wasser, eine Eigenschaft, die zwar an den flüssigen Fetten längst bekannt, aber so viel ich weiss von einem festen Fett noch nicht bestimmt ist; dass zwischen 15° und 51°5 die erste Modification sich mehr als die dritte ausdehnt, wovon wahrscheinlich die Annäherung an den Schmelzpunkt die Ursache ist.

Keine der Modificationen leitet die Elektricität. Schaltet man eine geringe Menge derselben in den Schliessungsdraht eines sehr kräftigen inducirten Stroms, so wird das Galvanometer nicht merklich abgelenkt.

Das Bemerkenswerthe ist, dass die Eigenschaften der Modificationen nicht nur der Stearine vom Hammelfett, sondern auch einigen andern Fetten eigenthümlich sind.

Ausser Chevreul scheint Artzbächer der einzige Chemiker zu sein, der Stearin aus Rinderfett zu bereiten versucht

hat. Die von ihm erhaltene Stearine schmolz bei 60°6. Als ich mit 2 Kilogr. arbeitete, erhielt ich nach achtzehn Krystallisationen ein Gramm Substanz von einem Schmelzpunkt = 63°. Obwohl der Rückstand in der Mutterlauge nach Entfernung einer zweiten Partie Krystalle einen um 2°8 niedrigeren Schmelzpunkt hatte, wäre es doch bei der geringen Menge unnütz gewesen, die Reinigung weiter fortzusetzen. Die Substanz besass alle Eigenschaften der Hammelstearine von demselben Reinheitsgrade, so dass 63° nur ihr zweiter Schmelzpunkt war.

Ferner habe ich einen Körper untersucht, der wahrscheinlich ein vegetabilisches Fett ist, von dessen Abstammung ich aber wenig weiss. Im rohen Zustande ist er blassgelb, käseähnlich und einigermaassen buntscheckig, weil einige Theile davon krystallinisch, andere wachsähnlich sind; er hat einen etwas unangenehmen Geruch. Bei der Verseifung bietet er eine schmutzig weisse Seife, welche eine braune Lösung und bei Zersetzung durch starke Säuren eine Fettsäure von tief brauner Farbe giebt. Nach einer Krystallisation dieser Substanz aus Alkohol und fünf aus Aether erhielt ich ein Glycerinfett, welches einen nur um 1°2 höhern Schmelzpunkt hatte, als der Rückstand in der Mutterlauge, so dass es nicht schwer zu reinigen war. Seine Eigenschaften glichen denen der Stearine, aber es schmilzt, wie die reine Stearine, nicht bei einer zwischenliegenden Temperatur, wenn es von seinem ersten Schmelzpunkt, 45°6, bis zu seinem zweiten, 64°5, ununterbrochen erhitzt wird, sondern bei 62° geht es aus dem wachsähnlichen ganz in den krystallinischen Zustand über. Diese Erscheinung und ähnliche Versuche führen mich zu der Vermuthung, dass auch dieses Fett einen zweiten Schmelzpunkt von 62° hat, obwohl er, wie bei der Stearine, maskirt ist. Nach dem Schmelzen bei seinem dritten Schmelzpunkt erstarrt es in kürzerer Zeit als Stearine über ihrem ersten Schmelzpunkt; will man es daher in die erste Modification umwandeln, so muss es etwas schnell, längstens in weniger als 1 Stunde abgekühlt werden; aber bei welcher Temperatur es auch fest wird, es hat dieselben Eigenschaften, als wäre es bei dieser Temperatur sowohl geschmolzen als erstarrt. Das ist überhaupt der Fall; die Eigenschaften des festen Fettes sind durch die Temperatur seiner Entstehung bestimmt, nicht durch die, bei welcher die vorhergehende Flüssigkeit sich bildete.

Die entsprechenden Modificationen dieser Substanz, die Hammel- und Rinderstearine haben unter dem Mikroskop dasselbe Ansehen. Die erste Modification stellt strahlige Warzen dar wie Hämatit, welche sich plötzlich bilden, wenn die Temperatur bis zum Erstarrungspunkt gefallen ist; die zweite Modification sieht blättrig aus wie von beginnender Krystallisation; die dritte ist völlig krystallinisch und bei gehöriger Umsicht kann man namentlich aus dem Pflanzenfett die Krystalle auf trocknem Wege in bestimmter Form erhalten. Soviel man ohne Messung beurtheilen kann, scheinen die Krystalle der drei Modificationen isomorph zu sein.

Palmitin und Palmöl, zwölf oder dreizehn Male aus Aether krystallisirt, Margarin aus Butter und aus Menschenfett, wenigstens der festere Theil dieser Substanz nach zwei Krystallisationen aus Alkohol und einer aus Aether, zeigten ähnliche Erscheinungen in Bezug auf verschiedene Modificationen und Schmelzpunkte.

Andererseits haben weder Elaidin, Cocin, noch andere Substanzen der nachfolgenden Tabelle, die Eigenschaft, in einer andern als einer Modification zu bestehen.

Wenn man in der Zusammensetzung der mit jenen Eigenschaften begabten Substanzen ein Unterscheidungsmerkmal von andern ähnlichen zu finden versucht, so bietet sich dieses dar, das erstere, wie Stearin, Palmitin, Margarin, unbestrittene Glycerinfette sind, welche gewissen Gliedern der Säurereihe von der Formel $(CH)_2{}^nO_4$ entsprechen, während unter den andern mit Ausnahme des Cocins sich keine Substanz von solcher Zusammensetzung findet. In Bezug auf das Cocin bemerke ich, dass, obwohl St. Evre's Analyse der Cocinsäure mit der Formel $C_{22}H_{22}O_4$ übereinstimmt, doch er sowohl als Bromeis eine Eigenschaft, Krystallisation und Undurchsichtigkeit beim Erkalten, ihr absprechen, welche, so viel wir wissen, jedem andern Gliede der Säurereihe von der angegebenen Formel zukommt.

In der folgenden Tabelle sind statt der Formeln der Fette selbst die für die Säuren derselben aufgezeichnet, weil zur Zeit noch bedeutende Zweifel über die der Fette obwalten. Sonst stehen die Formeln der andern Substanzen da wie sie wirklich diesen zukommen.

	Formeln.	Erstarrungspunkte.	Schmelzpunkte. 1.	2.	3.
Stearin aus Hammelfett	$C_{34}H_{34}O_4$	51°7	52°0	64°2(?)	69°7
„ „ Rindertalg	$C_{34}H_{34}O_4$	50°5	51°0	63°0	67°0
Substanz a. Pflanzenfett	—	45°0	45°6	62°0	64°5
Palmitin aus Palmöl	$C_{32}H_{32}O_4$	45°5	46°0	61°7	62°8
Margarin aus Butter	$C_{34}H_{34}O_4$	40°0	40°5	51°0	52°6
(?) Menschenfett	—	43°5	44°2	54°5	56°0

Cocin	$C_{22}H_{22}O_4$	29°3	33°5
Elaidin*)	$C_{36}H_{34}O_4$	23°7 28°0	38°0
Stearinsäure	$C_{34}H_{34}O_4$	65°8	68°0
Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$	59°0	61°0
Margarinsäure a. Butter	$C_{34}H_{34}O_4$	50°5	52°3
Stearinsäureäther	$C_{38}H_{38}O_4$	33°0	33°7
Cerotinsäureäther	$C_{58}H_{58}O_4$	60°6	60°3
Cerotin (Alkohol)	$C_{54}H_{56}O_2$	81°0	81°0
Ceroten	$C_{54}H_{54}$	57°0	57°8
Chinesisches Wachs	$C_{108}H_{108}O_4$	80°5	81°0
Paraffin	$(CH)_2{}^n$	43°5	43°5

LXIII.

Ueber neue Verbindungen des Telluräthyls.

Von dem Hofr. Wöhler wurde der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen am 12. October eine Abhandlung über *neue Verbindungen des Telluräthyls* vorgelegt, aus der hier ein kurzer Auszug*) folgt:

Die Eigenschaft des Telluräthyls, C_4H_5Te, sich wie ein organisches Radical, wie ein Metall, zu verhalten**), führte auf die Idee, mit demselben ein Telluräthylamid hervorzubringen. Diese Idee hat sich bei den darüber angestellten Versuchen nicht be-

*) A. d. Nachrichten von der G. A. Universität und d. Königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen,

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX, S. 223.

stätigt; diese führten aber zur Auffindung der folgenden Verbindungen, die als fernere Beweise für jene Eigenschaft zu betrachten sind. Der Verfass. hebt dabei hervor, wie jetzt alle Aussicht zu einer vielseitigeren Verfolgung dieser merkwürdigen Verhältnisse vorhanden sei, indem Hr. A. Löwe in Wien, dem er auch das Material zu dieser Arbeit verdankte, ein vortheilhaftes Verfahren ausgemittelt habe, wodurch das bis jetzt so seltene Tellur bei der technischen Verarbeitung der siebenbürgischen Golderze als Nebenproduct gewonnen und pfundweise in den Handel gegeben werden könne.

1) Telluräthyl - Oxychlorür, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeCl$. Dieser Körper entsteht, wenn man Telluräthylchlorür in kaustischem Ammoniak oder Kali auflöst und zur Krystallisation verdunstet. Am besten ist es Ammoniak anzuwenden, da ein Ueberschuss auf das Produkt nicht zersetzend wirkt. Das Salz krystallisirt sehr leicht in dem Maasse wie das überschüssige Ammoniak verdunstet. In der Mutterlauge bleibt Chlorammonium oder Chlorkalium.

Es bildet sehr glänzende farblose 6seitige Prismen. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Telluräthyl und Zurücklassung von metallischem Tellur. Aus heissem Alkohol ist es besonders schön krystallisirt zu erhalten.

Chlorwasserstoffsäure fällt aus seiner Lösung farbloses, ölförmiges Chlortelluräthyl. In der Flüssigkeit bleibt nur überschüssige Säure und eine kleine Menge des letzteren aufgelöst.

Schwefelsäure fällt aus seiner Lösung ebenfalls Chlortelluräthyl, aber in der davon abgegossenen Flüssigkeit bleibt schwefelsaures Telluräthyloxyd aufgelöst, und Salzsäure fällt dann daraus Chlortelluräthyl.

Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein schweres, dunkelgelbes, klares Oel, ein Gemenge von Chlortelluräthyl und Telluräthyl.

Aus diesem Verhalten und seiner Entstehungsweise konnte die Zusammensetzung dieses Körpers vorausgesehen werden. Sie wurde durch die Analyse bestätigt. Diese gab:

		Nach $C_8H_{10}Te_2ClO$.
Kohlenstoff	19,94	20,89
Wasserstoff	4,96	4,35
Tellur	56,22	55,87
Chlor	15,49	15,43
Sauerstoff	3,39	3,43

Er entsteht also dadurch, dass von 2 Atomen Telluräthylchlorür durch das Alkali die Hälfte des Chlors weggenommen und gegen Sauerstoff ausgewechselt wird.

2) Telluräthylbromür, C_4H_5TeBr. Es entsteht, wenn man die Lösung der obigen Chlorverbindung oder die des salpetersauren Telluräthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure vermischt. Es scheidet sich in Gestalt eines blassgelben, geruchlosen, schweren Oels ab.

3) Telluräthyl-Oxybromür, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeBr$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthylbromürs in Ammoniak. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen Prismen von der Form der entsprechenden Chlorverbindung, der es sich völlig analog verhält.

4) Telluräthyljodür, C_4H_5TeJ. Es wird gebildet, wenn man die Lösung des salpetersauren Telluräthyloxyds oder die der Oxychlorür- oder Oxybromür-Verbindung mit Jodwasserstoffsäure vermischt. Auch entsteht es augenblicklich, wenn man das freie Telluräthylchlorür mit dieser Säure übergiesst, was erklärt, warum bei der Zersetzung des Oxychlorürs nicht eine Verbindung von Telluräthylchlorür mit Telluräthyljodür, sondern letzteres allein entsteht. Es scheidet sich in Gestalt eines sehr schön orangegelben Niederschlags ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen ist es ein orangegelbes Pulver. In Wasser erhitzt, schmilzt es bei 50° zu einem schweren, gelbrothen Liquidum. Nach dem Erstarren bildet es eine rothgelbe, undurchsichtige, sehr grossblättrig krystallinische, leicht spaltbare Masse. In heissem Alkohol ist es mit gelbrother Farbe löslich. Beim Erkalten krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Prismen. In Wasser ist es nur in kleiner Menge löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich, giebt ein rothgelbes Oel, ein schwarzes Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur.

Wendet man bei seiner Bereitung eine braungewordene Jodwasserstoffsäure an, so entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der ohne Zweifel eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält.

5) Telluräthyl-Oxyjodür, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeJ$. Man erhält es durch Auflösen des Telluräthyljodürs in Ammoniak und freiwillige Verdunstung. Es krystallisirt in dem Maase, wie das überschüssige Ammoniak verdunstet, weil es in diesem sehr leicht, in Wasser nur wenig löslich ist. Es bildet blassgelbe, durchsichtige Prismen, isomorph mit der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung. An der Luft wird es oberflächlich orangegelb. Aus seiner Lösung in Wasser fällt Salzsäure ein rothgelbes, schweres Liquidum, ein Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl. Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Salzes orangegelbes Telluräthyljodür. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird dann durch Salzsäure farbloses Telluräthylchlorür ausgeschieden. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung ein sehr leicht schmelzbares, beim Erkalten halb erstarrendes Gemenge von Telluräthyljodür und Telluräthyl.

Die Analysen dieser Verbindungen wurden für überflüssig erachtet, ihre Zusammensetzung geht mit Sicherheit aus ihrem Verhalten und ihrer Entstehungsweise hervor.

Mit *Cyan* konnte keine Verbindung hervorgebracht werden.

6) Flusssäure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Telluräthylchlorür, und in der Lösung bleibt eine lösliche, beim Abdampfen krystallinisch darstellbare Fluorverbindung zurück, dieselbe, die man aus freiem Telluräthyloxyd und Flusssäure erhält, — ein Verhalten, worin das Fluor ebenfalls auffallend von den andern Salzbildern abweicht.

7) Schwefelsaures Telluräthyloxyd, $C_4H_5TeO\dot{H} + C_4H_5TeO\ddot{S}$. Diese Verbindung wurde dadurch erhalten, dass in eine Lösung des krystallisirten Telluräthyl-Oxychlorürs so lange eine heiss gesättigte Lösung von neutralem schwefelsauren Silberoxyd getropft wurde, als noch Chlorsilber niederfiel. Das neue Salz krystallisirt in Gruppen von kleinen, kurzen, farblosen Prismen. In Wasser ist es leicht löslich. Schweflige Säure fällt aus seiner Lösung einen gelben, übelriechenden, ölförmigen Körper. Chlorbarium fällt daraus schwefelsauren Baryt und regenerirt das Oxy-

chlorür. Der gefundene Schwefelsäuregehalt war 15,10 p. C., der nach der obigen Formel berechnete ist 15,91.

8) Oxalsaures Telluräthyloxyd, $C_4H_5TeO\dot{H} + C_4H_5TeO\ddot{C}$. Es wurde erhalten durch Digestion einer heissgesättigten Lösung des Oxychlorürs mit überschüssigem oxalsauren Silberoxyd. Das Salz krystallisirt in kleinen Gruppen von kurzen, farblosen Prismen. Es ist in Wasser schwerlöslich. Beim Erhitzen schmilzt es, kocht, entwickelt viel Telluräthyl und ein krystallinisches Sublimat und hinterlässt metallisches Tellur. Der gefundene Gehalt an Oxalsäure war 14,86 p. C., der an Tellur 51,31. Die berechneten Zahlen sind 14,56 und 51,87.

Hiernach würden also diese beiden Salze, die übrigens sauer reagiren, als Doppelsalze zu betrachten sein, bestehend aus dem neutralen schwefelsauren oder oxalsauren Salz, verbunden mit dem Hydrat des Telluräthyloxyds.

Ob die darin enthaltene Base identisch ist mit der, welche bei den auf Veranlassung des Verfass. von Mallet angestellten Versuchen durch unmittelbare Oxydation des Telluräthyls mit Salpetersäure oder durch Zersetzung des Telluräthylchlorürs mit Silberoxyd erhalten wurde, oder ob sie davon verschieden ist und ein doppelt so hohes Atomgewicht hat, dem gemäss also die Zusammensetzung jener Salze durch $C_8H_{10}Te_2O_2 + \dot{H}\ddot{S}$ ausgedrückt werden müsste, lässt der Verfasser vorläufig dahingestellt sein.

9) Telluräthyloxyd. Was die Isolirung der Base selbst betrifft, so scheint sie nicht ohne partielle Zersetzung möglich zu sein. Sie wurde auf zweierlei Weise versucht, nämlich durch Zersetzung des Oxychlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd, und dann durch Zersetzung des schwefelsauren Telluräthyloxyds mit Barythydrat. Auf beiden Wegen wurde eine von Baryt und Silberoxyd freie, alkalisch reagirende Lösung von Telluräthyloxydhydrat erhalten, die aber beim Abdampfen im Wasserbade fortwährend nach Telluräthyl roch und zuletzt eine nicht festwerdende, terpenthindicke Masse hinterliess, in der bei dieser Concentration plötzlich eine schäumende Gasentwickelung eintrat, wie wenn sich kohlensaures Salz gebildet gehabt und unter diesen Umständen wieder zersetzt hätte. Auch entwickelte anfangs die Masse mit Säuren Kohlensäuregas, nach einiger Zeit aber nicht mehr. Sie

löste sich nicht wieder klar in Wasser auf. Sie entwickelte aus Salmiak Ammoniak. Salzsäure fällte aus ihrer Lösung ölförmiges Telluräthylchlorür. In sehr concentrirter Kalilauge scheint das Telluräthyloxyd unlöslich zu sein; denn erwärmt man das krystallisirte Oxychlorür damit, so scheiden sich farblose, nach Telluräthyl riechende, ölförmige Tropfen ab, die sich bei Zumischung von Wasser wieder auflösen.

Der Verf. schliesst mit der Bemerkung, es sei vorauszusehen, dass sich alle diese Verhältnisse mit dem Methyl und den andern Alkohol-Radicalen wiederholen werden, und beschreibt, in Betracht der vielversprechenden Fruchtbarkeit dieses Gegenstandes, für diejenigen, die ihn verfolgen wollen, ausführlich die Bereitungsweise des Tellurkaliums, des Telluräthyls und Chlortelluräthyls, in Betreff deren aber hier auf die Abhandlung verwiesen werden muss.

LIV.

Ueber Albumin und Caseïn.

Von

N. Lieberkühn.

(Pogg. Annal. 86, 117. 298.)

Der Verf. hat bei der Untersuchung der Verbindungen des Eiweisses mit Oxyden und der Darstellung des reinen Albumins folgende Resultate erhalten:

1. Die Darstellung des reinen, zur Atomgewichtsbestimmung tauglichen Albumins geschieht auf folgende Weise: mit gleichen Theilen Wasser verdünntes filtrirtes und bis zur ursprünglichen Consistenz bei $+40^0$ wieder eingedampftes Eiweiss wird mit concentrirter Kalilauge versetzt, wobei die ganze Flüssigkeit zu einer durchscheinenden gelblichen sehr elastischen Masse erstarrt. Diese, in bohnengrosse Stücke zerschnitten, wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, als das Waschwasser noch alkalisch reagirt, und dabei der Luftzutritt so viel als möglich abgehalten. Dann löst man dieselbe sogleich in kochendem Wasser oder Alkohol und fällt die Lösung durch Essigsäure oder Phosphorsäure. Die ausgewaschenen Niederschläge unterscheiden

sich im Ansehen nicht von coagulirtem Eiweiss und hinterlassen beim Verbrennen keinen wahrnehmbaren Rückstand. Sie sind als reines Albumin zu betrachten und bestehen bei $+130^0$ getrocknet in 100 Th. aus

	Gefunden.		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	53,51	53,15	53,59	72
Wasserstoff	7,03	7,13	6,95	56
Stickstoff	15,61	15,88	15,65	9
Sauerstoff	22,02	23,84	21,83	22
Schwefel	1,83		1,98	1

Phosphorgehalt konnte in dieser Substanz nicht entdeckt werden.

2. Die Verbindung des Albumins mit Oxyden erhält man durch Fällung der oben beschriebenen Lösung, welche ein neutrales Kalialbuminat ist, mittelst verschiedener Salze. Dabei geht die Säure der letzteren nicht mit in die Verbindung ein.

a. Das *Kalialbuminat* kann, wie dies schon Lehmann und Scherer angegeben haben, als lösliche oder unlösliche Verbindung erhalten werden. Die unlösliche Modification erhielt Lehmann am leichtesten, wenn er die durch Kali erstarrte Eiweisslösung einige Male mit Wasser auszog, dann gleich in Alkohol kochte, filtrirte und mit Aether fällte. Der Niederschlag, der noch überschüssiges Alkali enthielt, wurde an der Luft getrocknet, fein pulverisirt und auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte. Er kann in Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und besteht aus:

		Berechnet.	Atome.
C	50,21	50,63	72
H	6,65	6,56	56
N	37,70	14,79	9
O		20,63	22
S		1,87	1
K	5,44	5,52	1

b. Das *Kupferoxydalbuminat* erhält man durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zum Kalialbuminat als eine grüne spröde Masse, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, durch Erwärmen mit Säuren entfärbt, aber nicht gelöst wird. Sie besteht, bei $+130^0$ getrocknet, aus

		Berechnet.		Atome.
C	50,86	51,07		72
H	6,83	6,62		56
N		14,92		9
O	37,71	20,81	37,62	22
S		1,89		1
Ċu	4,60	4,69		1

c. Das *Zinkoxydalbuminat,* auf ähnliche Weise erhalten, ist ein gelbliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches aus

		Berechnet.	Atome.	
C	50,37	51,02	72	
H	6,62	6,61	56	
N		14,90	9	
O	38,35	20,79	22	
S		1,89	1	
Żn	4,66	4,79	1	(Atomgew. des Zn = 506,59)

besteht.

d. Das *Silberoxydalbuminat,* durch Fällung mittelst salpetersauren Silberoxyds dargestellt, ist ein flockig weisser Niederschlag, der am Licht sich bald schwärzt. Er besteht, bei 130° getrocknet, aus

		Berechnet.		Atome.
C	49,41	49,73		144
H	6,66	6,51		113
N		14,53		18
O	37,38	20,72	37,09	45
S		1,84		2
Ȧg	6,55	6,67		1

entsprechend der Formel $\dot{A}gC_{72}H_{56}N_9O_{22}S + C_{72}H_{56}N_9O_{22}S + \dot{H}$.

e. Das *Barytalbuminat,* welches nur aus der alkoholischen Lösung erhalten werden kann, sieht wie coagulirtes Eiweiss aus. Es ist der Silberoxydverbindung analog zusammengesetzt.

Die Verbindungen mit Bleioxyd, welche durch Fällungen mittelst basisch essigsauren und salpetersauren Bleioxyds erhalten wurden, sind keine einfachen Verbindungen, sondern Gemenge.

Das oben erwähnte Kalialbuminat hat in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem löslichen Casein, und es fehlt

für die Annahme der Identität beider Körper nur die Analyse eines reinen Caseins, namentlich rücksichtlich des Schwefelgehalts. Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen mit Milch angestellt und ist zu dem Resultat gelangt, dass in derselben ausser dem Caseinalkali, welches mit dem Kalialbuminate übereinstimmende Eigenschaften hat, noch eine stickstoffhaltige Substanz vorhanden ist, die beim Erhitzen gerinnt und eine andere, die durch Filtration von Säuren trennbar ist; dass kein freies Albumin vorhanden ist, wie Scheve behauptet, dass endlich die Modificationen des unlöslichen Caseins, auf ähnliche Weise wie seine Kalialbuminate, durch Zersetzung des Caseinalkalis entstehen. Aehnlich verhält es sich mit dem Natronalbuminat des Bluts und dem Globulinnatron der Krystalllinse.

LV.

Untersuchungen über das Blut.

Von

Lecanu.

(Auszug vom Verf.)

(*Compt. rend. XXXV*, 11.)

Der Gegenstand der im Folgenden mitgetheilten Versuche war die Bestimmung der Entstehung des Fibrins, die Auffindung eines Mittels zur Trennung der in der sorösen Flüssigkeit des lebenden Blutes suspendirten Kügelchen, die Analyse der Blutkügelchen im Zustande der Reinheit. Die erlangten wichtigsten Resultate sind folgende:

1. Wenn man das auslaufende Venenblut eines Menschen, Rindes oder Schafes unmittelbar in einer bei 12^0 gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron aufgefangen hat, filtrirt man durch Papier die Mischung, in welcher sich die Kügelchen unversehrt erhalten. Das Filter hält diese Kügelchen zurück, während eine salzig-seröse leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit filtrirt, die so lange klar bleibt, als sie nicht fault.

Verdünnt man sie aber mit 7 bis 8 ihres Volumens Wasser, so verwandelt sie sich bald in eine gallertartige, dem Galée der

Früchte vollkommen ähnliche Masse, welche, auf ein Leinentuch gebracht, eine albuminhaltige Flüssigkeit abscheidet, und endlich nach dem Pressen auf dem Seihtuche farbloses, durchsichtiges, wenig perlmutterglänzendes Fibrin, der Hausenblase ähnlich, zurücklässt.

Die mit salzhaltigem Wasser gewaschenen Kügelchen geben dagegen nichts derartiges. Aus diesem zu jeder Zeit und an jedem Orte mit Blutmassen, welche noch Gelée zu bilden vermögen, leicht zu wiederholenden Versuche, wobei eine einzige Operation mehrere Grammen Fibrin liefert, glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können.

Das Fibrin des freiwillig geronnenen oder geschlagenen Blutes und die ähnlichen Produkte, die Entzündungshaut, die falschen Membranen der häutigen Bräune etc. entstehen ausschliesslich aus dem flüssigen Theile des in Circulation befindlichen Blutes.

Die Kügelchen des freiwillig geronnenen oder geschlagenen Blutes repräsentiren, ohne Abweichung in der Zusammensetzung, die rothen Körperchen des lebenden Blutes der Thiere höherer Classen; seinerseits bildet das Serum beider, mit Fibrin, den flüssigen Theil.

Das Auftreten der Entzündungshaut unter gewissen pathologischen Bedingungen kann mit der Gegenwart eines normalen Verhältnisses von Fibrin im Blute zusammentreffen, wenn sich nur die Menge des Wassers in einem gewissen Verhältnisse vermehrt hat. —

2. Bei fortgesetztem und angemessenem Auswaschen mit schwefelsaures Natron enthaltendem Wasser werden die Blutkügelchen von der serösen Flüssigkeit getrennt, welche sie während des Lebens suspendirt hielt und sie später durchdrang, bis zu dem Grade, dass die Waschwässer nicht allein aufhören, bei der Siedehitze sich zu trüben und durch Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure gefällt zu werden, sondern auch nach dem Verdampfen einen Rückstand hinterlassen, welcher sich beim Glühen nicht schwärzt.

Lässt man hierauf reines Wasser einwirken, so werden diese Kügelchen, welche von der Salzlösung nicht angegriffen wurden, fast augenblicklich zerstört, das Wasser geht roth durchs Filter, Blut, Hämatin, albuminartige und andere Stoffe enthaltend. Dar-

aus scheint mir nun in Bezug auf diese Kügelchen der Beweis für die Existenz von Hüllen hervorzugehen, welche für schwefelsaures Natron haltiges Wasser und folglich auch für den flüssigen Theil des lebenden Blutes undurchdringlich, ausserdem unfähig sind, unter dem Einflusse dieser beiden Flüssigkeiten zu zerreissen, wie sie es in reinem Wasser thun.

3. Die reinen Kügelchen enthalten:

Extractivstoffe, Fette, Salze, Albumin, welche sich von denen des Serums nicht unterscheiden, — Globulin, ein dem Albumin ähnlicher Körper, welchen seine Löslichkeit in siedendem Alkohol von 20 p. C., die Eigenthümlichkeit mit kaltem Wasser eine Lösung zu geben, welche basisch essigsaures Blei nicht trübt, von dem gewöhnlichen Albumin unterscheidet und den man weder im Serum noch im Eiweiss wiederfindet, — eine fibrinartige Materie, von dem Fibrin unterschieden; ihre blasige, oder vielmehr kleine häutige Säcke bildende Structur, ihr perlmutterglänzendes Ansehen, an das der Blutkügelchen erinnernd, wenn sie sich im Sonnenlichte in salzigem Wasser bewegt, ihr Widerstand, welchen sie der auflösenden Einwirkung kaustischer Alkalien entgegensetzt, führen zu der Vermuthung, dass sie die wahre Substanz der Hüllen sei; — Hämatin, oder den eigenthümlichen eisenhaltigen Farbstoff; es bildet etwas mehr als $^1/_{50}$ vom Gewicht der trocknen Kügelchen; — Wasser. Die Gegenwart von Wasser, bis jetzt nur angenommen, kann experimentell nachgewiesen werden.

Wenn Wasser, mit schwefelsaurem Natron gesättigt, ihnen die seröse Substanz, mit welcher sie getränkt sind, ohne davon durchdrungen zu sein, entzieht, ohne etwas von ihrer eignen Substanz aufzunehmen, so sieht man, dass die Kügelchen, wenn sie wirklich gebundenes Wasser enthalten, beim Trocknen eine grössere Menge Wasser verlieren müssen, als die aus dem salzhaltigen Wasser herrührende, die sie nach dem Auswaschen benetzt, und welche man kennen lernt aus dem Gewicht des im getrockneten Rückstande zurückgebliebenen schwefelsauren Natrons, das durch Wasser ausgezogen werden kann.

Die Kügelchen des Rindsblutes enthielten im Mittel ein Drittel ihres Gewichts Wasser.

Das Wasser, Albumin, die Extractivstoffe, Fette und Salze, welche man darin findet, müssen im Innern der Kügelchen ein

wirkliches Serum bilden, das vielleicht ihr Hämatin und Globulin flüssig macht, so dass man sich die Kügelchen vorstellen könnte als kleine Blasen, deren Wände, ausser den eigenthümlichen Stoffen, auch einen Theil derer enthalten, welche auch das innere Serum enthält.

Indem durch dieses Resultat die Vermuthungen von Dumas und Prevost bestätigt werden, nach welchen das Wasser im Blute ganz als Serum existirt, hebt es zugleich den wichtigen Einwurf auf, den ihr Verfahren der Analyse veranlasste. Bei der unbestreitbaren Leichtigkeit der Ausführung, welche die meisten Chemiker zu seiner Anwendung veranlasste, gewährt dies Verfahren eine grosse Genauigkeit.

Man darf niemals vergessen, dass der Unterschied zwischen dem Gewicht des trocknen Blutkuchens und der Summe der festen Stoffe des Serums das Gewicht der eigenthümlichen Materien der Blutkügelchen (Hämatin, Globulin) repräsentirt und nicht das der Kügelchen selbst.

LVI.

Ueber einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums.

Von

Thom. Anderson.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc. V*, **257**.)

Um einige der Basen des Opiums abzuscheiden, bediente sich A. der schwarzen Flüssigkeit, welche bei der Bereitung des salzsauren Morphins nach Robertson's und Gregory's Methode als Mutterlauge bleibt. Er verdünnte sie mit Wasser, fällte mit Ammoniak, colirte den Niederschlag, presste ihn aus und wiederholte das Letztere nach Anfeuchten mit Wasser mehrmals. Der schwarze körnige Niederschlag enthält Narcotin und sehr viel Harz, auch eine geringe Menge Thebain, die Flüssigkeit aber Narceïn.

Ein Theil des Niederschlags wurde mit rectific. Weingeist ausgekocht und aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten

stark gefärbte Krystalle von Narcotin aus, welche mit ein wenig concentrirter Kalilauge einige Zeit in Berührung gelassen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Mutterlaugen der ersten gefärbten Krystalle, nachdem sie öfters zur Auflösung neuer Portionen Niederschlags gedient hatten, liessen beim Abdestilliren des Spiritus eine dunkel gefärbte Masse von viel Harz, ein wenig Narcotin und dem ganzen Thebain. Man behandelte sie mit heisser verdünnter Essigsäure, welche die Basen und nur wenig Harz löste, setzte zu der Lösung basisch essigsaures Blei bis zur alkalischen Reaction und behielt auf diese Weise das Thebain in Lösung, während Narcotin und Harz sich ausschieden. Aus der Lösung wurde zuerst das Bleioxyd durch Schwefelsäure, dann das Thebain durch Ammoniak gefällt und die Basis durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt.

Zu der Flüssigkeit, welche das Narceïn enthielt, setzte man essigsaures Bleioxyd hinzu, filtrirte den dabei entstandenen schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernte das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure aus der Lösung und verdampfte diese langsam nach der Neutralisation mit Ammoniak bei gelinder Temperatur. Bei gewisser Concentration erscheint ein dünnes Häutchen auf der Oberfläche und beim Erkalten setzen sich nach einigen Tagen krystallinische Massen ab, welche bisweilen farblos, meist aber etwas braun gefärbt sind; man reinigt sie durch Lösen in heissem Wasser, aus welchem sich das Narceïn in Gestalt feiner seidenglänzender Krystalle ausscheidet, die schliesslich mit Alkohol behandelt und aus Wasser umkrystallisirt werden.

Narceïn.

Das *Narceïn* hat von Pelletier die Formel $C_{32}H_{24}NO_{16}$, von Couërbe die Formel $C_{28}H_{20}NO_{12}$ erhalten, indessen haben beide sein Atomgewicht nicht bestimmt, weil sie keine Verbindung des Narceïns mit Säuren kannten. Die Analysen der Platinverbindung führen zu der Formel

$$C_{46}H_{29}NO_{18}.$$

Narceïn krystallisirt in feinen Nadeln, die sich in einander verfilzen. Es ist in kaltem Wasser nur spärlich, in heissem Wasser leicht, in Alkohol mehr löslich, in Aether unlöslich.

Ammoniak und verdünnte Kali- und Natronlösung lösen es leichter als Wasser, aber concentrirte Alkalien fällen es selbst aus heisser Lösung als eine ölige Masse, die einige Zeit flüssig bleibt. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird die Flüssigkeit gelb und beim Absättigen mit Kali entwickelt sich der Geruch einer flüchtigen Base. Concentrirte Salpetersäure wirkt schon in der Kälte stark ein und bildet Oxalsäure. Starke Schwefelsäure löst Narceïn kalt mit tief rother Farbe, welche beim Erwärmen in Grün übergeht. Starke Salzsäure löst es völlig auf, bringt aber nicht die blaue Farbe hervor, welche Pelletier als charakteristisches Merkmal anführt, wenn die Substanz rein ist.

Chlorwasserstoff-Narceïn erhält man bisweilen in strahligen Nadeln, bisweilen in dicken unregelmässigen Prismen, die in Wasser und Alkohol löslich, sauer reagiren und bei 100° C. die Zusammensetzung $C_{46}H_{29}NO_{18}HCl$ besitzen.

Schwefelsaures Narceïn, schwach in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, setzt sich in Büscheln seidenglänzender Nadeln ab, die wie die Basis selbst aussehen.

Salpetersaures Narceïn bildet strahlige Krystallgruppen und ist noch spärlicher in der Kälte löslich.

Narceïnplatinchlorid scheidet sich bald als krystallinisches Pulver, bald in schmalen Prismen aus, wenn Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Narceïn vermischt werden. Es besteht aus $C_{46}H_{29}NO_{18}HCl + PtCl_2$.

Thebaïn.

Für diese Basis sind folgende Formeln aufgestellt: von Pelletier $C_{34}H_{18}NO_6$, von Couërbe $C_{25}H_{13,5}NO_4$, von Kane $C_{25}H_{14}NO_3$. Die beiden letzten haben auch das Atomgewicht zu bestimmen versucht durch Ermittelung der Quantität Chlorwasserstoffgas, welche die Basis absorbirt. Indess haben diese Bestimmungen keinen Werth, da A. fand, dass die Basis durch Chlorwasserstoff leicht zersetzt wird. Die Zusammensetzung, welche A. fand, ist

$$C_{38}H_{21}NO_6.$$

Das Thebaïn krystallisirt aus seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung in quadratischen Tafeln mit Silberglanz. Es ist unlöslich in Wasser, Kali, Ammoniak, aber sehr löslich in Alkohol oder Aether und Säuren, mit denen es Salze bildet, welche

aus wässrigen Lösungen nicht krystallisirt zu erhalten sind. Starke Schwefelsäure färbt es tief roth, concentrirte Salpetersäure greift es unter Entwickelung rother Dämpfe heftig an. In Salzsäure löst es sich leicht, die Lösung färbt sich beim Abdampfen dunkel und hinterlässt einen harzigen Stoff. Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew. löst es in der Kälte, zersetzt es aber theilweise beim Erwärmen. Chlor und Brom zersetzen es schnell unter Bildung von harzigen Materien.

Chlorwasserstoff-Thebaïn bildet sich, wenn Thebain mit wenig starkem Weingeist gemischt und mit alkoholischer Lösung von Chlorwasserstoff versetzt wird, bis es sich gelöst hat. Beim Stehenlassen scheidet sich das Salz in feinen rhombischen Krystallen aus, die sehr löslich im Wasser sind, aber beim Verdampfen des Wassers sich zersetzen. Sie lösen sich nur wenig in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether und bestehen, bei 100° C. getrocknet, aus $C_{38}H_{21}NO_6HCl + 2\dot{H}$.

Thebaïnplatinchlorid bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser nur schwach löslich ist und bei 100° C. aus $C_{38}H_{21}NO_6HCl + PtCl_2 + 2\dot{H}$ besteht.

Schwefelsaures Thebaïn, welches sich aus der ätherischen Lösung der Base bei Zusatz von Schwefelsäure krystallinisch ausscheidet, und das Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Thebaïn mit Quecksilberchlorid konnten nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Einwirkung der Salpetersäure auf Narcotin.

Wenn man $2^1/_2$ Unzen Salpetersäure (dem Maasse nach) von 1,4 spec. Gew., mit 10 Unzen Wasser verdünnt, auf 600 Grm. Narcotin bei 49° C. einwirken lässt, so löst sich die Basis nach und nach auf und wenn die Lösung beinahe vollständig ist, scheidet sich ein weisser Niederschlag aus und die Flüssigkeit füllt sich bald mit einer Menge krystallinischer Flocken an. Mit Wasser gewaschen und aus viel Alkohol krystallisirt erhält man farblose kleine Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwach in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte und färbt sich dann beim Erwärmen etwas carmoisinroth, Salpetersäure zersetzt sie, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak sind ohne

Wirkung. Mit Kali gekocht entwickeln sie Ammoniak und Opiansäure ist in der Lösung, aber Xanthopensäure bildet sich dabei nicht. Ihre Zusammensetzung ist $C_{60}H_{29}NO_{26}$ und unterscheidet sich daher von Wöhler's Opiammon dadurch, dass sie aus 3 Aequiv. Opiansäure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser gebildet werden, während Opiammon aus 2 Aeq. Opiansäure + 1 Aeq. Ammon. — 4 Aeq. Wasser entsteht. Daher nennt A. seine Verbindung *Teropiammon* und schlägt für Wöhler's Verbindung den Namen *Binopiammon* vor.

Die gelbe Flüssigkeit, aus welcher das Teropiammon sich ausgeschieden, lässt bei Uebersättigung mit Kali ein krystallinisches Pulver, Cotarnin, fallen und in der alkalischen Lösung findet sich dann, ausser Opian- und Hemipinsäure, eine andere Substanz, welche A. *Opianol* nennt. Man erhält diese, wenn die abgedampfte Lösung nach Entfernung der Salpeterkrystalle mit Alkohol und nach Abdestillation des Alkohols mit Salzsäure behandelt wird. Der Niederschlag, der sich hierbei bildet, enthält Opianyl, Hemipin- und Opiansäure. Jedoch sind in der salpetersauren Flüssigkeit die genannten Oxydationsprodukte nicht immer alle vorhanden, sondern es richtet sich ihre Anwesenheit nach den mehr oder wenigen glücklichen Gelingen der Operation und es fehlen daher bisweilen Opianyl und Opiansäure. Das Opianyl bildet sich nur bei sehr mässiger Oxydation.

Um *Opianyl* rein zu erhalten, löst man den eben erwähnten Niederschlag in viel siedendem Wasser auf und lässt erkalten. Scheidet sich in den Krystallen des Opianyls Opiansäure mit aus, so entfernt man letztere durch Umkrystallisiren in viel Wasser und dann in Wasser und Alkohol; scheidet sich Hemipinsäure mit aus, so löst man wieder auf, fällt durch Bleizucker die Hemipinsäure und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Opianyl erhält man in langen farblosen Nadeln, die sich spärlich in kaltem, besser in heissem Wasser lösen, auch in Alkohol und Aether. Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte und die farblose Lösung wird beim Erwärmen charakteristisch purpurroth. Opianyl verbindet sich nicht mit Metalloxyden, wird durch siedende Salpetersäure zerlegt und besteht aus

$$C_{20}H_{10}O_8.$$

Es steht in bemerkenswerther Beziehung zur Opian- und Hemipinsäure, vorausgesetzt, dass man für erstere die von Ber-

zelius corrigirte Formel und für letztere ein doppelt so hohes Atomgewicht, als Wöhler es vorgeschlagen, annimmt. Dann ist

Opianyl =	$C_{20}H_{10}O_8$
Opiansäure =	$C_{20}H_{10}O_{10}$
Hemipinsäure =	$C_{20}H_{10}O_{12}$

also drei Oxydationsstufen desselben Radicals. Aus dem Narcotin entsteht das Opianyl durch Oxydation zweier Aeq. Wasserstoff, wodurch Cotarnin und Opianyl gebildet werden:

$$\underbrace{C_{46}H_{25}NO_{14}}_{\text{Narcotin.}} + O_2 = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + \underbrace{C_{20}H_{10}O_8}_{\text{Opianyl.}} + 2\dot{H}.$$

Zieht man vom Narcotin 1 Aeq. Cotarnin ab, so bleibt die Formel $C_{20}H_{12}O_8$, welche als Opianylwasserstoff betrachtet werden kann, und in ähnlicher Beziehung zum Opianyl wie das Alloxantin zum Alloxan steht. A. hat die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Opianyl und der Gährung auf das Narcotin, aber ohne Erfolg, versucht. Vielleicht steht Wöhler's Sulphopiansäure $C_{20}H_{10}O_8S_2$ in näherer Beziehung zu jener Substanz.

Einmal erhielt der Verf. ein Opianylhydrat, $C_{20}H_{10}O_8 + \dot{H}$, welches bei + 96° C. schmolz.

Die Opiansäure ergab, völlig getrocknet, als Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_{10}$.

Hemipinsäure ist als zweibasisch zu betrachten, denn sie bildet mit Kali ein saures Salz und eine Aetherhemipinsäure. Das Kalisalz erhält man als dicke, sechsseitige Tafeln, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich sind und aus $(\dot{K}\dot{H})C_{20}H_8O_{10} + 5\dot{H}$ bestehen. Die *Aetherhemipinsäure* bildet sich, wenn ein Strom Chlorwasserstoffgas durch die Lösung der Hemipinsäure in absolutem Alkohol geleitet wird. Sie krystallisirt in büschelförmigen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser, leicht in Kali unter Zersetzung beim Sieden, schmilzt bei 133° C., fällt gelöste Silber- und Bleisalze nicht, giebt aber mit Eisenchlorid einen dicken bräunlich-gelben Niederschlag. Sie besteht aus $(C_4H_5O + \dot{H})C_{20}H_8O_{10} + \dot{H}$. Ihr Barytsalz erhält man in kleinen Nadeln, aber nicht zur Analyse geeignet und leicht zur Zersetzung geneigt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Cotarnin.

Oxydirt man Cotarnin durch starke Salpetersäure, so entsteht Oxalsäure, wendet man aber schwächere Säure an, so erhält man eine andere Säure, die Wöhler bei der Einwirkung des Platinchlorids auf Cotarnin entdeckt hat, die *Apophyllensäure.* Die Bereitung derselben muss vorsichtig geschehen, am besten auf folgende Art: Cotarnin wird in mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst und hierzu starke Salpetersäure gesetzt, bis die Flüssigkeit kocht. Nach einiger Zeit nimmt man eine Probe der Lösung heraus, versetzt sie mit viel Alkohol und Aether und beobachtet, ob sich Krystalle ausscheiden. Geschieht dies, so behandelt man die ganze Flüssigkeit auf dieselbe Art und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. Sie sind

Apophyllensäure, löslich in Wasser und concentrirter Schwefelsäure, nicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei $+ 216^0$ C. und erstarrt krystallinisch, ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_7NO_8$, ihre Salze sind alle sehr leicht löslich. Wie die Säure aus dem Cotarnin entsteht, kann nicht bestimmt angegeben werden, da die Nebenprodukte nicht studirt sind; zieht man aber von der Formel des Cotarnins $+ 2$ Sauerstoff die Formel der Apophyllensäure ab, so erhält man $C_{10}H_6$. Die Apophyllensäure ist $=$ Anthranilsäure $+ 2\ddot{C}$. Destillirt man die Säure, so entsteht nach Wöhler Chinolin, A. fand unter den Produkten ein basisches und nicht basisches Oel.

Apophyllensaures Silberoxyd ist ein krystallinisches Pulver, $\dot{A}gC_{16}H_6NO_7$ von ungemeiner Leichtlöslichkeit im Wasser; es explodirt nicht beim Erhitzen. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es ein wenig lösliches Doppelsalz $\dot{A}gC_{16}H_6NO_7 + \dot{A}g\ddot{N}$, welches beim Erhitzen heftig explodirt.

Das Ammoniaksalz bildet schmale prismatische Nadeln, das Barytsalz warzenförmige Krystalle.

Einmal erhielt A. zugleich mit der Apophyllensäure eine in gelben Nadeln krystallisirte Substanz, von der Zusammensetzung $C_{36}H_{13}NO_{14}$ und eine andere, deren Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften aus Mangel an Material nicht weiter ermittelt werden konnten.

Destillirt man die Lösung, aus welcher die Apophyllensäure sich ausgeschieden hat, so erhält man eine syrupsdicke Flüssigkeit, die bei Zusatz von Kali den Geruch nach einer flüchtigen Basis entwickelt. Wenn, um diese zu erhalten, die Destillation mit Kali unternommen wird, so geht in der Vorlage eine stark alkalische Flüssigkeit über, die mit Salzsäure ein Salz in feinen Schuppen giebt, welches mit Platinchlorid ein goldgelbes Doppelsalz von Methylamin liefert. Bei einer andern Gelegenheit fand A. Methylamin und noch eine andere Base von höherem Atomgewicht.

LVII.

Ueber das Cocinon.

Von

W. Delffs.

(Pogg. Ann. LXXXVI, 587.)

Um die berechneten Schmelzpunkte einiger Acetone mit den durch das Experiment gefundenen vergleichen zu können, wo die bisherigen Angaben von der Theorie beträchtlich abweichen, hat der Verf. das Cocinon selbst der Untersuchung unterworfen und Dr. Overbeck zur Untersuchung des Myristons und Laurostearons Anlass gegeben. Das Resultat seiner und Overbeck's Untersuchung ist:

Cocinon	$= C_{42}H_{42}O_2$	Schmelzpunkt bei	58° C.
Laurostearon	$= C_{46}H_{46}O_2$	„ „	66° C.
Myriston	$= C_{50}H_{50}O_2$	„ „	72° C.

Das Cocinon wurde durch trockne Destillation des rohen Kalksalzes und 6—7maliges Umkrystallisiren des Destillats dargestellt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah in einem dünnen, an beiden Seiten offenen und an einem etwas ausgezogenen Glasröhrchen (von circa $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und 1 Linie äusserem Durchmesser), welches bis zu $\frac{2}{3}$ mit Cocinon angefüllt wurde. Das Röhrchen wurde in einem Gefäss mit Wasser neben einem Thermometer erwärmt und der Punkt beobachtet, wo das geschmolzene Cocinon vom Wasser in die Höhe gehoben wurde.

Ebenso wurde bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des Laurostearons und Myristons verfahren. Von den Eigenschaften des Cocinons giebt der Verf. Folgendes an: Es krystallisirt aus der heissen Lösung in absolutem Alkohol in leichten, blendend weissen Schuppen. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen walrathähnlichen Masse. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack und löst sich leichter in Aether, als in absolutem Alkohol. Der Siedepunkt liegt höher als der des Quecksilbers.

LVIII.

Ueber das Myriston und Laurostearon.

Von

Dr. ***Albr. Overbeck.***

1. *Myriston.* Um reines zu gewinnen, wurde käufliche Muskatbutter aus Aether umkrystallisirt und das erhaltene Myristin, nachdem es längere Zeit im Schmelzen erhalten war, aus gleichen Theilen Aether und Alkohol von 96 p. C. umkrystallisirt. Das Myristin, mit Natron verseift und die Lösung der Seife mit Chlorcalciumlösung versetzt, lieferte den myristinsauren Kalk, welcher in kleinen Portionen der Destillation unterworfen wurde. Man muss langsam destilliren und die Operation unterbrechen, wenn braune Tropfen im Hals der Retorte erscheinen, sonst wird das Produkt zu schwer zu reinigen.

Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und mittelst Thierkohle entfärbt, stellt das Myriston blendend weisse, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Schuppen dar, geschmolzen erstarrt es strahlig-krystallinisch. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleioxyd und lieferte eine Zusammensetzung nach der Formel $C_{25}H_{25}O$.

2. *Laurostearon.* Seine Bereitung geschah auf dieselbe Weise wie die des Myristons. Die Eigenschaften sind ebenfalls dem vorigen Körper ähnlich. Die Analyse lieferte als Zusammensetzung die Formel $C_{23}H_{23}O$.

LVIX.

Ueber eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplatosammonium enthalten.

Von

G. B. Buckton.

(*Quat. Journ. of the Chem. Soc. V*, 213.)

Chlordiplatosammonium und Chlorblei bildet sich, wenn erstere Verbindung mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, beide in concentrirter Lösung, vermischt wird. Aus siedendem Wasser scheidet sich das Salz in schmalen vierseitigen perlglänzenden Platten aus, die feucht wie mattes Silber, trocken wie Cholesterin aussehen. Sie zersetzen sich nicht unter 170° C. und bestehen bei 100°—120° aus:

	Mittel aus 7 Versuchen.	Berechnet nach d. Formel $PtN_2H_6Cl + PbCl$.
Chlor	23,25	23,15
Blei	33,55	33,67
Platin	32,67	32,10
Wasserstoff	2,13	1,95
Stickstoff	9,00	9,10

Das Doppelsalz ist unlöslich in Alkohol und Salzsäure, wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem sich Dämpfe von Chlorwasserstoff entwickeln und schwefelsaures Bleioxyd niederfällt. Schwefelwasserstoff zerlegt es unter Freiwerden von Chlordiplatosammonium und Abscheidung von schwefelsaurem Blei, welches in der Regel etwas Platin mit niederreisst.

Chlordiplatosammonium und Quecksilberchlorid fällt als dicker krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in siedendem Wasser löst und daraus als federartige Masse von zahlreichen Würfeln wieder erhalten wird. Bei Zusatz von Säuren krystallirt das Salz leichter. Es verträgt starke Hitze ohne Zersetzung, bei gewisser Temperatur schmilzt es, stösst Dämpfe von Salmiak und Chlorquecksilber aus und lässt reines Platin im Rückstand. Es besteht im Mittel aus 4 Versuchen aus:

		Berechnet nach der Formel $PtN_2H_6Cl + HgCl$
Platin	32,57	32,58
Chlor	23,30	23,35
Wasserstoff	—	1,97
Stickstoff	—	9,21
Quecksilber	—	32,89

Chlordiplatosammonium und Chlorzink ist leicht löslich und krystallisirt in farblosen Tafeln, die die allgemeinen Charaktere der früher angeführten Salze besitzen. Man erhält es am besten rein durch Fällen der wässrigen Lösung mittelst Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser. Es besteht in 100 Theilen aus:

		Berechnet nach der Formel $PtN_2H_6Cl + ZnCl$.
Platin	41,66	41,86
Chlor	30,02	30,02

Chlordiplatosammonium und Kupferchlorid. Diese Verbindung fällt sogleich nieder, wenn concentrirte Lösungen der Salze vermischt werden. Bei 100° getrocknet hat sie eine schöne olivengrüne Farbe und besteht aus gelben metallglänzenden Tafeln. Durch siedendes Wasser wird sie zersetzt, in Kali löst sie sich mit intensiv blauer Farbe. Durch Hitze zersetzt sie sich unter Absatz von Kupferoxyd. Sie besteht aus:

		$PtN_2H_6Cl + CuCl$ berechnet.
Platin	41,51	41,90
Kupfer	14,10	13,41

Chlordiplatosammonium und Zinnchlorür bilden einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich in der Wärme leicht löst und beim Erkalten in der Gestalt dünner Häute wieder ausscheidet, die mehr oder weniger durch Zinnoxyd verunreinigt sind. Die Zersetzung geht schnell vor sich beim Erwärmen, indem die Lösung tief braunroth wird und ein Pulver von Platin und Zinnoxyd absetzt.

Die Verbindung des Zinnchlorides mit dem Chlordiplatosammonium ist schwer rein zu erhalten und darum nicht quantitativ untersucht.

Quecksilberchlorür, Chlorbarium und Chlorsilber gehen keine Verbindung ein.

Zweifach chromsaures Diplatosammonium ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag, der sich aus heisser Lösung in kleinen Würfeln absetzt und von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen zu werden scheint. Das Salz wird bei 100° etwas zersetzt; es wurde daher Behufs der Analyse im luftleeren Raum getrocknet. Mit Salzsäure und Alkohol versetzt reducirt sich die Chromsäure zu Oxyd und es bildet sich ein Chlordiplatosammon, welches durch Alkohol abgeschieden werden kann. Die Analyse ergab für 100 Theile des Salzes

		nach der Formel $PtN_2H_6O\ddot{C}r_2$ berechnet:
Platin	40,44	40,35
Chrom	22,59	22,95

Bei mässiger Hitze zersetzt sich das Salz unter Funkensprühen und die Produkte sind Platin, Chromoxyd, Stickstoff, Wasser und Ammoniak.

Eine dem oben erwähnten Salz im Aeussern ähnliche Verbindung, die aber aus $PtN_2H_6O\ddot{C}r$ besteht, erhält man, wenn das zweifach saure Salz in Ammoniak gelöst wird.

LX.

Ueber die sauren oxalsauren Salze der Erden.

Von

Eduard Clapton.

(*Quat. Journ. of the Chem. Soc. V*, 223.)

Saure oxalsaure Baryterde. Wenn ungefähr gleiche Mengen gesättigter Lösungen von Oxalsäure und Chlorbarium vermischt werden, so bilden sich nach kurzer Zeit Krystalle, sehr spitze rhombische Tafeln, die in 336 Th. Wasser von 60° (F.?) sich auflösen. Heisses Wasser zersetzt sie, ebenso Ammoniak und Kali. Das im Vacuo getrocknete Salz verliert bei 350° F. Wasser und bei 400° F. Oxalsäure. Es wurde durch Schwefelsäure und durch Glühen zersetzt und lieferte in 100 Theilen:

		Berechnet.
Baryterde	45,86	45,98

nach der Formel $\dot{Ba}\ddot{\dddot{C}} + \dot{H}\ddot{\dddot{C}} + \dot{H}$.

Saure oxalsaure Strontianerde fällt wahrscheinlich im Gemisch mit der neutralen nieder, wenn man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung des Barytsalzes verfährt.

Kalkerde und Magnesia liefern keine sauren Salze.

Gladstone lieferte zu diesen Versuchen folgende Bemerkungen:

Das Hauptinteresse an diesen Salzen beruht auf dem bestärkenden Zeugniss derselben für den zweibasischen Charakter der darin enthaltenen Säure. Man kann die Oxalsäure als das erste Glied der Reihe $C_nH_{n-1}O_4$ oder $C_nH_{n-2}O_8$ betrachten, welche durch Addition der Elementemultipeln von C_2H_2 fortschreitet. Die gemeinsamen Eigenschaften dieser Säuren sind ihre allgemeine Entstehung durch heftige Oxydation organischer Substanzen, ihr Widerstand gegen die meisten Oxydationsmittel, ihr fester und krystallinischer Zustand bei gewöhnlicher Temperatur, ihre Schmelzbarkeit und Sublimation, wenn auch unter theilweiser Zersetzung, bei schnellem Erhitzen und ihr Bestreben, saure sowohl als neutrale Salze und Amidsäuren wie Amide zu bilden.

Da die letzten Untersuchungen für die Bibasicität der Oxalsäure sprechen, so ist die rationelle Formel des Barytsalzes $\dot{Ba}\dot{H}C_4O_6 + \dot{H}$.

Die Reihe der erwähnten Säuren würde demnach sein:

Oxalsäure	$C_4\ H_2\ O_8$
Bernsteinsäure	$C_8\ H_6\ O_8$
Pyroweinsäure	$C_{10}H_8\ O_8$
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$
Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$
Fettsäure (Sabainsäure)	$C_{20}H_{18}O_8$

LXI.

Beiträge zur Kenntniss des Processes der Gasbereitung.

Von

E. Frankland.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 1.)

Zur Prüfung der Produkte, die bei der Anwendung des sogenannten *Hydrocarbon process* von White behufs der Darstellung von Leuchtgas entstehen, veranlasst, hat der Verf. eine gediegene gründliche Untersuchung über die Gase aus Harz- und Steinkohlen, deren Zusammensetzung und Leuchtkraft angestellt, deren Resultate wir hier kurz mittheilen, indem wir rücksichtlich der Details, wie der angewendeten Methoden und der zur Untersuchung angewendeten Materialien auf die Originalabhandlung verweisen.

Bei der gewöhnlichen Methode, Leuchtgas zu bereiten, erhält man bekanntlich ausser den Coaks zweierlei Destillationsprodukte, flüssige und gasige, die je nach der angewendeten Temperatur in Qualität und Quantität sehr variiren. Im Allgemeinen steht fest, dass bei niedrigerer Temperatur mehr flüssige und bei höherer Temperatur mehr gasige Produkte sich bilden, wobei aber auch die Qualität der Gase Aenderungen erleidet indem das bei niedrigen Temperaturen erzeugte Gas mehr Leuchtkraft besitzt. Das gereinigte Steinkohlengas enthält Wasserstoff, leichten Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und andere Gase von der Formel C^nH^n, Dämpfe von Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^n und $C^nH^{(n-6)}$ und unbekannter Zusammensetzung, endlich zu vernachlässigende Mengen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelkohlenstoffdampf. Die Leuchtkraft dieses Gemisches hat man bisher immer in den Gehalt der sämmtlichen Kohlenwasserstoffe gesetzt; indessen ist nach F. der leichte Kohlenwasserstoff für praktische Zwecke ohne alle Leuchtkraft und man hat daher in einem Gemisch als nicht leuchtende Gase Kohlenoxyd, leichten Kohlenwasserstoff und Wasserstoff, als leuchtende ölbildendes Gas und die andern Kohlenwasserstoffe.

Die letztern zersetzen sich schon bei schwacher Rothgluth und der dabei sich ausscheidende Kohlenstoff liefert eben die grössere oder geringere Menge Licht einer Flamme. Es steht also der Leuchtwerth eines Gases in directem Verhältniss zu der in einem Volum desselben enthaltenen Menge Kohlenstoffdampf und die dichtesten oder die am leichtesten condensirbaren Kohlenwasserstoffe sind daher auch die mit stärkster Leuchtkraft versehenen. F. hat desshalb auch die Ermittelung des Kohlendampfs in 1 Volum des Gases bei Beurtheilung der Leuchtkraft zu Grunde gelegt, wo er nicht directe photometrische Versuche anstellte. Da die stark leuchtenden Gase bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sich schon zersetzen, so muss die Gasdarstellung ihre Aufmerksamkeit darauf richten, sie frühzeitig der hohen Temperatur der Retorte zu entziehen. Diess kann geschehen, indem man sie schnell heraussaugt (wie es einige Anlagen thun) oder indem man sie mit nicht leuchtenden aber brennbaren Gasen vermischt, also verdünnt, und auf diese Weise die Oberfläche der leuchtenden Gase, die sie zur Zersetzung den Retortenwänden darbieten, verändert. Dabei würden die verdünnenden Gase noch den Vortheil bieten, dass sie eine Partie flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe mit stärkstem Leuchtvermögen auflösen. Es fragt sich aber, welches der brennbaren Gase eignet sich am besten zu diesem Zwecke, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder leichter Kohlenwasserstoff? Wenn man das Steinkohlengas bloss zum Leuchten verwenden will, so leistet das Wasserstoffgas die besten Dienste, weil bei seiner Verbrennung weniger Wärme entwickelt und weniger Sauerstoff verzehrt wird, als bei der Verbrennung des leichten Kohlenwasserstoffs und keine Kohlensäure, wie bei Verbrennung des Kohlenoxyds, welches sonst mit dem Wasserstoff gleiche Wärme liefert.*)

---

*) 1 Cub.-F. leichter Kohlenwasserstoff verbraucht bei + 15°5 C. und 30″ B. 2 Cub.-F. Sauerstoff und wärmt die Luft eines Zimmers von 2500 Cub.-F. Inhalt von 15° auf 27°. 1 Cub.-F. Ċ verbraucht unter denselben Umständen ½ Cub.-F. Sauerstoff und erwärmt das Zimmer von 15° auf 19°22. 1 Cub.-F. H verbraucht ½ Cub.-F. Sauerstoff und erwärmt die Zimmerluft von 15° auf 19°11. Hierbei sind die Angaben Dulong's über Wärmeentwickelung jener drei Substanzen zu Grunde gelegt.

White's Process besteht nun in der Erzeugung nicht leuchtender brennbarer Gase durch Zersetzung von Wasser vermittelst glühender Kohle (Holzkohle oder Coaks) in einer Retorte, aus welcher die gebildeten Gase in die für die Erzeugung der leuchtenden Gase bestimmte Retorte übertreten und von hier so schnell als möglich die leuchtenden wegführen. Das Kohlenoxyd und Wasserstoff, welche sich durch Zersetzung des Wassers bilden, bringen aber gleichzeitig einen Ueberschuss von Wasserdampf mit, welcher in der Kohlenretorte auf den Theer und die Kohlenwasserstoffe so einwirkt, dass der Kohlenstoff derselben zu Kohlenoxyd und dagegen eine beträchtliche Menge Wasserstoff, sowohl aus den Kohlenwasserstoffen als aus dem Wasserdampf in Freiheit gesetzt wird. Obwohl hierbei von den leuchtenden Gasen ein Theil zersetzt wird, so wird dieser Nachtheil durch die schnelle Entfernung der mit einer grossen Quantität flüchtiger Kohlenwasserstoffe beladenen Gase doch bei weitem überwogen.

Bei den Versuchen mit Harz fand F., dass bei der Entwickelung der Gase aus Wasser sich neben Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht unbeträchtliche Mengen Kohlensäure bildeten, welche bei der Reinigung des Gases auf gewöhnliche Art durch Kalk nicht weggenommen wurden. Er schlägt daher für die Reinigung auch der Steinkohlengase zur Entfernung der Kohlensäure eine Natronlösung vor, welche völlig zweckentsprechend wirkt und von den Kohlenwasserstoffen nichts condensirt. Für die Beleuchtung der Wohnzimmer giebt F. dem Harzgas den Vorzug besonders aus dem Grunde, weil das Steinkohlengas nicht zu entfernende Beimischung von Schwefelkohlenstoff enthält, welcher bei der Verbrennung unangenehm auf die Respiration und verderblich auf Möbel und Kleidungsstücke einwirkt. Wenn die durch Zersetzung des Wassers gebildeten Gase in die Retorte, worin Steinkohlen erhitzt sind, geleitet werden, so verschwindet die beigemengte Kohlensäure fast völlig und wahrscheinlich wandelt sie sich auf Kosten der Coaks in Kohlenoxyd um, da die Kohlenwasserstoffe (wie sich bei der Destillation des Harzes zeigt) dieselben nicht wegschaffen.

Bei der reichlichen Anwesenheit condensirbarer Kohlenwasserstoffe lag die Vermuthung nahe, dass bei niedrigen Temperaturen das Gas stark an Leuchtkraft verlieren würde. Indess die

Versuche zeigten, dass mit Wasserdampf gesättigtes Gas, eine Stunde bei 0° erhalten, zwischen 0,37 (von Ince-Hall Cannelkohle) bis 4,42 (von der Boghead Cannelkohle) p. C. seines Volums verlor, dass aber das letztere, wenn es mit Wassergasen dargestellt war, statt 4,42 nur 0,24 verlor.

Zur Vergleichung des White'schen mit dem gewöhnlichen Verfahren mögen hier einige Analysen der Gase, auf 100 Theile bezogen, folgen:

Wigan Cannelkohle	ohne Wassergas	mit Wassergas dargestellt.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	10,81	10,55
Leichter Kohlenwasserstoff	41,99	27,20
Wasserstoff	35,94	47,39
Kohlenoxyd	10,07	14,86
Kohlensäure	1,19	0,00
Stickstoff u. Sauerstoff	Spuren	
Leuchtkraft, wenn 5 Cub.-F. in d. Stunde verbrannten	= 240,8 Wallrathkerzen.	= 322,4 Wallrathkerzen.

	Boghead Cannelkohle		Leemahago Cannelkohle		Newcastle Cannelkohle	
	ohne	mit	ohne	mit	ohne	m. Wasserg.
Kohlenwasserstoff u. ölbildendes Gas	24,50	14,12	16,31	10,89	9,68	9,04
Leichter Kohlenwasserstoff	58,38	22,25	32,01	18,94	41,38	26,84
Wasserstoff	10,54	45,51	26,84	55,09	33,30	44,26
Kohlenoxyd	6,58	14,34	14,18	15,02	15,64	19,39
Kohlensäure	0,00	3,78	0,66	0,06	0,00	0,47
			Spuren Stickst. u. Sauerst.			
Leuchtkraft, b. 3 C.-F. in d. Stunde = Wallrathkrz.	567	: 1068,4 (b. 4 C.-F. i. d. St.)	381	: 696	252,3	: 282,3

Die Vortheile, welche White's Verfahren darbietet, sind folgende:

1) Die Gasproduction aus gegebenen Gewichtsmengen gewöhnlicher Steinkohle wird bedeutend vermehrt und der Zuwachs beträgt je nach der Qualität des angewendeten Materials von 46 bis 290 p. C.

2) Die Leuchtkraft der ganzen aus einem gegebenen Gewicht Kohle erhaltenen Gasmenge wächst bedeutend, um 12—108 p. C. und dann am meisten, wenn Steinkohlen angewendet werden, welche Gase von hoher Leuchtkraft erzeugen.

3) Die Quantität des zurückbleibenden Theers nimmt ab,

indem ein Theil desselben in Gase von starker Leuchtkraft verwandelt wird.

4) Die Leuchtkraft der Gase und mancher Kohlenarten kann vermindert und dadurch ein Brennen derselben ohne Rauch und Verlust an Licht erzielt werden.

5) Der Procentgehalt an Wasserstoff wird vermehrt und der an leichtem Kohlenwasserstoff vermindert, wodurch die schädliche Einwirkung auf die Atmosphäre und die drückende Hitze der mit Gas beleuchteten Räume beschränkt wird.

6) Die neue Methode erfordert keine wesentlichen Aenderungen in der Einrichtung schon vorhandener Gasanstalten.

LXII.

Notizen.

1) Ueber Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure.

(Aus einer brieflichen Mittheilung von Herrn Prof. Dr. Fresenius.)

In „*the quaterly Journ. of the chemical society*“ 1852 pag. 151 (Juliheft), auch in „*Chem. Gazette* 1852“ pag. 239 und daraus entnommen im „Journ. f. prakt. Chemie“ LVII, 254 findet sich eine angeblich neue Methode zur Auffindung von Fluor bei Gegenwart von Kieselsäure von George Wilson. Ich bin weit entfernt, behaupten zu wollen, dass Herr Wilson diese Methode nicht neu und selbstständig ermittelt habe, glaube aber doch auch bemerken zu müssen, dass ich *ganz dieselbe* schon vor anderthalb Jahren durch zahlreiche Versuche gefunden und festgestellt habe und dass sie sich genau und detaillirt bereits in der 7ten Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse (welche im Sommer 1851 gedruckt und im Januar 1852 ausgegeben wurde) angegeben findet. Es heisst daselbst auf Seite 130:

„Weniger einfach, aber ungleich sicherer ist nachstehendes Verfahren. Man kocht die Substanz, der man (um eine fortdauernde geringe Gasentwickelung herzustellen) einige gröbere Marmorstückchen zufügt, mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, leitet die sich entwickelnden Gase in Ammoniakflüssig-

keit, erhitzt, filtrirt, verdampft in einem Platintiegel zur Trockne und prüft den Rückstand nach 5 (d. h. durch Erwärmen mit Schwefelsäure nach Auflegung eines bis auf einige blossgelegte Stellen mit Wachs überzogenen Uhrglases). Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, ebenfalls unter Zusatz von etwas Marmor, andauernd zum Schmelzen."

---

2) Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht.

Da das Platinchlorid und Kaliumplatinchlorid auf das polarisirte Licht nicht wirken, so benutzte Andrews (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 378) diese Eigenschaft, um geringe Mengen Natron, die dem Kali beigemengt sind, zu entdecken, da das Natriumplatinchlorid depolarisirt. Man bringt behufs des Versuchs einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf eine Glasplatte, setzt ein wenig verdünnte Platinchloridlösung dazu und lässt krystallisiren. Dann bringt man die Glasplatte zwischen die polarisirenden Prismen unter das Mikroskop und man wird jeden Krystall von Natriumplatinchlorid das dunkle Feld erhellen sehen. Eine Lösung, die $^1/_{10000}$ ihres Gewichts an Chlornatrium enthielt, lieferte auf diese Weise noch den deutlichen Beweis der Anwesenheit des Natrons.

---

3) Eine neue Varietät von Magneteisenstein

kommt in den Schiefern der Mourne-Gebirge nahe beim Zusammentreffen mit Granit vor. Aeusserlich ist er dem gewöhnlichen Magneteisenstein ähnlich, aber von geringerem Glanz, er findet sich theils amorph, theils in unvollkommenen Oktaedern und war nach Andrews Analyse (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 379) zusammengesetzt aus

Eisenoxyd	71,41
Eisenoxydul	21,59
Magnesia	6,45

was der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{M}g\end{matrix}\right\}\ddot{F}e$ entspricht. Auch in anderen Magnet-

eisensteinen, die Andrews nachher untersucht hat, fand sich ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia ersetzt, aber nie eine Spur Kalkerde vor. Dagegen ist gewöhnlich Manganoxydul, wiewohl in sehr geringer Menge anwesend.

Um das Eisenoxyd von der Magnesia zu trennen, bedient sich A. der Auflösung von kohlensaurer Baryterde in kohlensäurehaltigem Wasser und fand, dass sehr bequem und vollständig diese Methode eine Trennung jener beiden Oxyde und des Manganoxyduls bewirkte.

---

4) Ueber die Atomgewichte des Platins und Baryums.

Zur Bestimmung des Atomgewichts des Platins hat Andrews (Chem. Gaz. Oct. 1852, p. 379) das Kaliumplatinchlorid gewählt, welches bei 150° C. getrocknet durch Digestion mit Wasser und metallischem Zink zersetzt wurde. Beim Trocknen selbst bei höherer Temperatur hatte das Salz noch 0,0055 seines Gewichts Feuchtigkeit zuzückgehalten. Das überschüssige Zink wurde durch Essigsäure und dann durch Salpetersäure entfernt und das Chlor in der Flüssigkeit nach Gay Lussac's Methode ermittelt. Das Resultat dreier Versuche ergab im Mittel die Atomzahl 98,94 (H = 12,5) oder 1236,75 (O = 100).

In zwei nahe übereinstimmenden Versuchen erhielt A. für das Barium das Atomgewicht 68,789 (H = 12,5) oder 859,86 (O = 100). Er theilt gelegentlich eine Stelle aus einem Briefe von Liebig mit, welche so lautet: „Es ist nicht bestimmt, dass Prout's Gesetz nicht für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff Geltung haben solle, ohne nothwendigerweise als Consequenz annehmen zu müssen, dass andere Körper sich ähnlich verhalten, dass also ihr Atomgewicht ein Multiplum in ganzen Zahlen von dem des Wasserstoffs sei. Das Gesetz ist sicherlich nicht gültig für alle Körper, aber es mag für gewisse Gruppen wahr sein, deren Glieder rücksichtlich des Atomgewichts in einfachem numerischen Verhältniss zu einander stehen. So verhalten sich die Atomgewichte des Silicium, Kobalt, Strontium, Zinn, Arsenik und Blei wie 1, 2, 3, 4, 5, 7. Wir sehen nicht die Nothwendigkeit, sondern nur die Möglichkeit dieses Verhaltens. Warum sollten bloss gebrochene Zahlen vorkommen und nicht auch

ganze? Ich betrachte diese Verhältnisse nur als Thatsachen; das Gesetz der Zahlen selbst ist uns ganz unbekannt, so unbekannt als die absoluten Gewichte der Atome."

---

5) Analyse des Orangits.

Damour *(Ann. des Mines, 5. Ser. I, 587)* hat in Bezug auf die Angaben Bergemann's über das Donarium eine genaue Analyse des Orangits angestellt, welche als Ergebniss für 100 Theile des Minerals folgende Bestandtheile lieferte:

			Sauerstoff-gehalt.	Verhältniss.
$\ddot{S}i$	17,52		9,1	3
$\dot{T}h$	71,65	8,48		
$\dot{C}a$	1,59	0,45	8,99	3
$\dot{P}b$	0,88	0,06		
$\ddot{U}$	1,13			
$\ddot{M}n$	0,28			
$\ddot{F}e$	0,31			
$\ddot{A}l$	0,17			
$\dot{K}$	0,14			
$\dot{N}a$	0,33			
$\dot{H}$	6,14 (m. Spuren Kohlens.)		5,46	2
$\dot{M}g$	Spuren			

Er schliesst, dass in Bergemann's Analyse, da nichts von der Anwesenheit des Blei- und Uranoxyds bemerkt ist, diese Oxyde dem angeblichen Donaroxyde beigemengt gewesen, und dass Orangit nichts Anderes als wasserhaltige drittel-kieselsaure Thorerde sei. $\dot{T}h_3\ddot{S}i + 2\dot{H}$, wesshalb auch der Name dieses Minerals wieder mit der Bezeichnung Thorit zu vertauschen sei.

---

6) Neue Schwefelminen

sind in Egypten am Ufer des rothen Meeres zu Bahor el Saphingue entdeckt, die nach einem Ueberschlag im Jahre 2500000 Kilogrm. Schwefelerz liefern können, welches 45 p. C. raffi-

nirten Schwefel giebt. Die Gestehungskosten an Ort und Stelle betragen $2^1/_2$ Frcs. für 100 Kilogrm. und bis an den Einschiffungsort (fünf Tagereisen durch die Wüste nach Keneh und von hier nach Alexandrien den Nil herab) 7 Frcs.

(Ann. des Mines, 5te Ser. I, 599.)

---

7) Neue Goldminen

hat man in der Provinz Cumana nahe am Golf Paria und der Insel Trinidad gefunden. Sie liegen beim Dorf Cariequito zwischen Campano und San José, wo ein Hafen zweiten Ranges ist. In der Nähe befinden sich Zuckerplantagen und reichliche Ansiedler, darunter viele Franzosen und Spanier. Carupano hat ein gesundes Klima und wohlgeordnete Verwaltung. Die Nachforschungen, die man bisher angestellt, lassen vermuthen, dass die kleine Cordillere, welche sich von Carupano nach S. José erstreckt, von W. nach O., ihrer ganzen Ausdehnung nach mehr oder weniger goldführend ist.

(Ann. des Mines, 5te Ser. I, 600.)

---

8) Analyse roher Soda.

Unger (Ann. d. Chem u. Pharm. LXXXI, 289) hat die Untersuchung einer rohen Soda von Ringkuhl bei Gross-Almerode angestellt, deren Resultate mit Uebergehung der unwesentlichen Bestandtheile folgende procentige Zusammensetzung lieferte:

Kohlensaures Natron	37,8
Chlornatrium	0,4
Basisches Schwefelcalcium ($3\dot{C}a+\dot{C}a$)	40,0
Kalkerde	8,5
Magnesia	0,8
Natron	1,6
Kieselsäure	5,0
Thonerde	1,2
Schwefeleisen	1,2
Braunkohlenstücke	2,6

Das freie Natron glaubt der Verf. an Kieselsäure und Thonerde gebunden, dafür einen Theil der Kalkerde an Kohlensäure,

so zwar, dass in der rohen Soda basische Silicate von Thonerde und Natron vorhanden seien, die sich durch Säuren zersetzen, und nur eine geringe Menge einer sauren Verbindung, die durch Salzsäure nicht oder nur schwierig angegriffen wird.

---

9) Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und Schinken so wie von Schweinefleisch.

Das gesalzene Ochsenfleisch, von Haut und Fett befreit, bei 100° getrocknet, verkohlte Thiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 370) gelinde in einem hessischen Tiegel und äscherte es bei schwacher Rothgluth in der Muffel ein. Er erhielt aus 1053 Grm. Fleisch 491 Grm. bei 100° und 15,834 Grm. Asche. Letztere reagirte stark alkalisch und bestand aus

		Nach Abzug des unlöslichen Rückstandes, des NaCl und der Si auf 100 berechnet:
Kohle und Sand	5,50	
Chlor	25,95	
Natrium	16,82	
Kali	24,70	49,01
Kalk	0,73	1,44
Magnesia	1,90	3,77
Phosphors. Eisenoxyd	1,04	2,06
Phosphorsäure	21,41	42,49
Schwefelsäure	0,62	1,23
Kieselsäure	0,20	
	98,87	

Die Asche beträgt 3,22 p. C. des bei 100° getrockneten Fleisches.

Das Schinkenfleisch, auf dieselbe Art behandelt, lieferte von 1645 Grm. 109,07 Grm. Asche und von 15,718 Grm. des bei 100° getrockneten Fleisches 3,084 = 19,62 p. C. Asche. Diese Asche bestand aus

		Nach Abzug des unlöslichen, des NaCl und KCl auf 100 berechnet:
Asche und Sand	0,23	
Kali	5,30	47,41
Kalk	0,41	3,66
Magnesia	0,54	4,83
Phosphors. Eisenoxyd	0,10	0,89
Kalium	1,25	—
Natrium	34,06	—
Chlor	53,72	—
Phosphorsäure	4,71	42,13
Schwefelsäure	0,12	1,08
	100,44	

Die *Asche von ungesalzenem Schweinefleisch* enthielt nach Echevarria (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 373):

Sand	2,74	Nach Abzug von Kohle und Sand auf 100 berechnet:
Kohle	0,51	
Kali	35,83	37,79
Natron	3,81	4,02
Kalk	7,15	7,54
Magnesia	4,56	4,81
Eisenoxyd	0,33	0,35
Phosphorsäure	42,16	44,47
Natrium	0,38	0,40
Chlor	0,59	0,62
	98,06	

In der Asche dieses Fleisches, bei 100° getrocknet, fand Thiel 4,40 p. C. Asche.

---

10) Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig.

Eine wohlfeilere Gewinnung reiner Essigsäure aus dem Holzessig wird nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 49) auf folgende Art erzielt: Roher Holzessig wird mit Kalk gesättigt, wobei ein Theil der harzigen Stoffe in Verbindung mit Kalk sich ausscheidet und abfiltrirt wird. Die bis zur Hälfte eingedampfte Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, schäumt das sich dabei ausscheidende Harz ab, verdampft zur Trockne und erhitzt den essigsauren Kalk so lange bis er nur noch schwach empyreumatisch riecht. Er wird alsdann mit der angemessenen Menge Salzsäure in kupfernen Blasen mit bleiernen Kühlröhren erhitzt und liefert eine farblose, nur mit wenig Salzsäure verunreinigte Essigsäure, die schwach empyreumatisch riecht. Diesen Beigeruch und die freie Salzsäure kann man ihr durch nochmalige Destillation über 2—3 p. C. saures chromsaures Kali nehmen. Wenn die Essigsäure in Kühlröhren von Blei verdichtet wird, so muss man, um Auflösung von Bleioxyd zu verhindern, den Zutritt der Luft abhalten.

Will man aus dem Holzessig zugleich Holzgeist gewinnen, so ist es am zweckmässigsten, denselben einer Destillation zu unterwerfen und die Dämpfe in ein gegen Wärmeableitung gut geschütztes mit Kalk gefülltes Gefäss zu leiten und dann erst die daraus abziehenden Wässerdämpfe, welche den Holzgeist enthalten, zu verdichten.

Die nicht über chromsaures Kali gereinigte Essigsäure lässt sich nicht wohl zur Darstellung des Bleizuckers verwenden, weil beim Abdampfen der Lösung die Krystalle des Bleisalzes gelb

gefärbt anschiessen und die Krystallisation überhaupt nicht so gut von statten geht, selbst wenn der Farbstoff durch Thierkohle weggenommen ist. Es beruht diese warzenförmige Krystallisation wahrscheinlich auf der Anwesenheit flüchtiger Substanzen, die in ihrer Verbindung mit Bleioxyd die deutliche Krystallisation des Bleizuckers beeinträchtigen.

---

11) Darstellung reiner Essigsäure aus Branntweinessig

gelingt nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 60) am besten, wenn sogenannter Spritessig (der ungefähr 12—15 p. C. wasserfreie Essigsäure enthält) mit Kalk gesättigt, filtrirt, zur Trockne gedampft und dann mit Salzsäure destillirt wird. Man wendet auf 100 Theile trocknen essigsauren Kalkes 110 bis 120 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht an und erhält bei 100—120° C. etwas mehr als das Gewicht der angewendeten Salzsäure an Essigsäure, die 40 p. C. warserfreie enthält. Will man diese von der geringen Menge Salzsäure, die sie enthält, befreien, so destillirt man sie über einer kleinen Quantität kohlensauren Natrons.

Die Zersetzung des essigsauren Kalks mit Schwefelsäure liefert stets eine mit brenzlichen Produkten und schwefliger Säure stark verunreinigte Essigsäure.

---

12) Die Gewinnung von Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd,

welches bei der Kattundruckerei in so grosser Menge als Nebenprodukt gewonnen wird, lässt sich nach Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII, 64) mit Vortheil durch Behandlung des Bleisalzes im Flammenofen mit Kohlenklein bewerkstelligen. Man erhält durchschnittlich aus 1 Centner Bleisalz 60 Pfund Blei.

---

13) Ueber Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure

hat J. Fuchs Versuche angestellt, welche mit denen Doveri's

(vergl. dies. Journ. XLII, 194) nicht übereinstimmen. Er fand nämlich:

1) Das gallertartige feuchte Kieselsäurehydrat (aus Kieselfluorgas dargestellt) braucht auf je 1 Theil 7700 Wasser zur Lösung und 11000 Th. kalte, 5500 Th. kochende Salzsäure.

2) Das über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Kieselsäurehydrat enthält im Mittel aus 3 Analysen 9,3 p. C. Wasser. Diess entspricht einem Sauerstoffverhältniss des $\dot{H} : \ddot{Si} = 1 : 5{,}71$ oder nahezu 1 : 6.

3) Das bei 100° (18 Tage lang) getrocknete Hydrat enthält im Mittel aus 6 Analysen 6,76 p. C. Wasser; diess entspricht einem Sauerstoffverhältniss des $\dot{H} : \ddot{Si} = 1 : 8{,}12 = 1 : 8$. Aus diesem letztern Verhältniss folgert der Verf., dass die Kieselsäure aus $\ddot{Si}$ bestehe. Die beiden Hydrate sind alsdann $\dot{H}\ddot{Si}_3$ und $\dot{H}\ddot{Si}_4$.

---

14) Bei der Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer schlägt es Tillmanns (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 369) als zweckmässig vor, eine bestimmte Menge schwefelsaures Kali zuzusetzen, damit sich das Doppelsalz von $\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S}$ bilde, welches geglüht werden kann, ohne sich zu zersetzen. Es wird dann das Chlormagnesium, welches kein Glühen ertragen kann, in jenes Doppelsalz mit übergeführt und die fixen Bestandtheile der Bitterwässer können beim Abdampfen ohne Besorgniss stark erhitzt werden.

---

15) Zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen schützte Wolff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXI, 374) gegen das durch den galvanischen Process schnell herbeigeführte Anfressen am besten dadurch, dass er die Tonnen mit Zinkweiss anstrich. Bleiweissanstrich und das Umwickeln der Röhren mit Zinkstreifen hatten keine wesentlichen Dienste geleistet.

Literatur.

Die chemisch-technischen Mittheilungen der Jahre 1850—1852, ihrem wesentlichen Inhalte nach alphabetisch zusammengestellt von Dr. L. Elsner. Berlin 1853. Verlag von Jul. Springer.

Vollständiges Taschenbuch der chemischen Technologie zur schnellen Uebersicht bearbeitet von Dr. J. Gottlieb, Professor am Joanneum zu Gratz. Mit 36 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig 1852. Renger'sche Buchhandlung. (Oskar Bankwitz.)

Elemente der Mineralogie von Dr. C. F. Naumann, Prof. a. d. Universität Leipzig. Dritte vermehrte u. verbesserte Auflage. Mit 385 Fig. in Holzschnitt. Leipzig, Verlag von W. Engelmann. 1852.

Die Probirkunst mit dem Löthrohr von C. F. Platner, Professor der Hüttenkultur a. d. K. S. Bergakademie etc. Dritte grösstentheils umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit vielen in den Text eingedr. Holzschnitten. Erste Lieferung. Bogen 1—12. Leipzig, Verlag von J. A. Barth. 1853.

Die Fortschritte der angewandten Chemie. Von Dr. F. L. Strumpf. Erster Band. Erste Abtheilung: Agrikulturchemie. Berlin, Verlag von F. Enslin. 1853.

Die Genussmittel und Gewürze in chemischer Beziehung von Friedrich Rochleder, Dr. d. M., Prof. d. Chem. a. d. Univers. zu Prag etc. Wien 1852. Verlag von Fr. Manz. 8.

(Aus dem Inhaltsverzeichnisse: Einleitung. Genussmittel.

1. Gruppe. G. welche Caffein oder Theobromin enthalten: Caffee, Thee, Paraguaythee, Quarano, Cacao.
2. Gruppe. G. welche Alkohol enthalten: Wein, Bier, Branntwein.

Gewürze.

1. Gruppe. Gewürze die ein ätherisches Oel $C_{10}H_8$ enthalten: Gewürznelken, Pfeffer, Wachholder, Kümmel, Petersilie, Calmus etc.
2. Gruppe. Gewürze welche einen flüchtigen Stoff $C_{20}H_{12}O_2$ enthalten: Anis, Fenchel, Sternanis, Esdragon. — Zimmt.
3. Gruppe. Gewürze welche eine Allylverbindung enthalten: Senf, Knoblauch, Merrettig und Zwiebeln etc.)

LXIII.

Ueber Zinnäthyle, neue aus Zinn und Aethyl bestehende organische Radicale.

Von

Carl Löwig.

(Aus den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich vom Verf. mitgetheilt.)

Die Untersuchungen, welche im hiesigen chemischen Laboratorium über die Einwirkung des Jodäthyls, Jodmethyls etc. auf Legirungen von Antimon und Wismuth mit Kalium vorgegommen wurden, an welche sich eine neue über das Arsenäthyl anschliesst, mit welcher Herr Landolt gegenwärtig beschäftigt ist, haben zu dem Resultate geführt, dass sich diese Metalle mit Aethyl, Methyl, Amyl in demselben Verhältnisse vereinigen, wie mit dem Wasserstoff, und Verbindungen bilden, welche mit dem Ammoniak und dem Ammonium in chemischer Beziehung und in der Zusammensetzung übereinkommen. Es war daher interessant zu erforschen, wie sich Metalle, welche nicht zu der Gruppe des Antimons gehören, zu den genannten Radicalen verhalten, und ich unterwarf zu diesem Zwecke die Legirungen des Zinns und Bleis mit Natrium der Einwirkung des Jodäthyls. In vorliegender Abhandlung theile ich die Resultate mit, zu denen ich durch die Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium gelangte. War auch die Untersuchung des Stibäthyls, Stibmethyls etc. mit Schwierigkeiten verknüpft, welche wesentlich in der leichten Oxydirbarkeit dieser Körper bestanden, so wurde doch die Arbeit insofern erleichtert, als bei der Einwirkung des Jodäthyls, Jodmethyls etc. auf Antimon- und Wismuthkalium nur *eine* Verbindung gebildet wird und die Metalllegirungen leicht und ohne

Kosten durch Glühen von Weinstein mit den genannten Metallen darstellbar sind. Bei der Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium hingegen entstehen gleichzeitig eine ganze Reihe von Radicalen und Verbindungen derselben mit Jod, deren Trennung nur nach zahlreichen analytischen Untersuchungen gelang, und ausserdem kenne ich bis jetzt, um Legirungen von Zinn mit Kalium oder Natrium zu erhalten, keinen andern Weg als den directer Vereinigung dieser Metalle. Alle Versuche, durch Glühen von Weinstein oder andern organischsauren Kali- oder Natronsalzen mit Zinn oder dessen Oxyde eine Legirung zu gewinnen, gaben ein negatives Resultat. Ist daher die vorliegende Arbeit nicht in der Art vollendet und gerundet, wie man wohl zu erwarten das Recht hat, so glaube ich doch auf eine nicht zu strenge Beurtheilung derselben Anspruch machen zu dürfen. Die Schwierigkeiten, mit denen ich beim Beginn meiner Untersuchung zu kämpfen hatte, bestanden noch ganz besonders darin, dass ich bei Wiederholung der Versuche oft ganz andere Resultate erhielt. Je nach dem Verhältniss zwischen Zinn und Natrium in der Legirung, je nach der Menge von Quarzsand, welche derselben zugesetzt wurde um die heftige Einwirkung des Jodäthyls zu mässigen, je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschuss zugegen war, entstanden zum Theil andere Verbindungen, und erst als auf diese Verhältnisse genaue Rücksicht genommen wurde, und was beim Beginn der Arbeit nicht vorausgesehen werden konnte, erhielt dieselbe eine einfachere und bestimmtere Gestalt und in dem gleichen Maasse wurde es möglich, die scheinbar vereinzelten Thatsachen zu vereinigen.

Zur Darstellung der Verbindungen, welche das Zinn mit dem Aethyl bildet, kann sowohl Zinnkalium als Zinnnatrium der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen werden. Beim Beginn meiner Untersuchung habe ich Zinnkalium angewendet; die Natriumlegirung hat jedoch verschiedene Vorzüge, sie ist viel spröder und desshalb leichter zu pulvern als die des Kaliums, auch entzündet sie sich nicht beim Reiben, was bei der letztern stets der Fall ist, ferner vereinigt sich das Natrium leichter mit dem Zinn als das Kalium. Ueberhaupt bietet die Darstellung des Zinnnatriums gar keine Schwierigkeiten dar; man schmilzt das Zinn bei mässigem Feuer in einem gewöhnlichen irdenen Tiegel und setzt das Natrium, noch mit Steinöl befeuchtet, in kleinen

Quantitäten hinzu, wobei, wie sich von selbst versteht, die Luft so viel wie möglich abgehalten werden muss, und wozu das noch anhängende Steinöl, welches sich sogleich entzündet, wesentlich beiträgt. Ist das Natrium geschmolzen, so rührt man mit einem eisernen Stabe um, wodurch es sogleich und ohne Feuererscheinung vom Zinn aufgenommen wird. Ist das Natrium vollständig eingetragen, so wird Tiegel und Ofen geschlossen und die Masse langsam erkalten gelassen. Die Operation muss schnell beendigt werden; in einer Viertelstunde kann man sich leicht 2 bis 3 Pfd. der Legirung bereiten. Wendet man auf 1 Theil Natrium 3 bis 4 Theile Zinn an, aber nicht mehr, so findet beim Erstarren der Masse eine starke Ausdehnung statt, wodurch der Tiegel jedesmal zersprengt wird; bei einem Verhältniss von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn wird diese Ausdehnung nicht beobachtet. Diese Legirung ist vollkommen krystallinisch, silberweiss und lässt sich in dicken Stücken und bedeckt mit Quarzsand in einem wohl verschlossenen Glase ohne sichtbare Veränderung lange aufbewahren.

Zur Ausführung der Operation dienen kleine Glaskölbchen von 3 bis 4 Unzen Inhalt. In jedes Kölbchen kommt ein inniges Gemenge von circa 4 Loth der Legirung mit 1 bis $1^1/_2$ Theilen Quarzsand. Die Legirung wird in einem eisernen Mörser schnell fein zerrieben und der Sand in kleinen Quantitäten zugesetzt. In längstens 2 Minuten muss das Kölbchen mit der Mischung gefüllt sein. Dieselbe wird momentan mit so viel Jodäthyl innig durch Schütteln gemengt, dass das Ganze einen dicken Brei bildet, und dann schnell die Destillationsröhre aufgesetzt. In einigen Minuten und um so rascher, je mehr Natrium die Legierung enthält, beginnt die Einwirkung unter starker Erhitzung. Ist das im Ueberschuss zugesetzte Jodäthyl abdestillirt, so wird der Kolben noch warm luftdicht verschlossen und die gleiche Operation mit einem zweiten Kolben vorgenommen. In einer Stunde kann man, wenn sich 2 Personen in die Hände arbeiten, die Operation 16 Mal wiederholen: dazu ist 1 Pfd. Jodäthyl nöthig. Ist der Kolbeninhalt vollständig erkaltet, so wird die Masse nochmals mit Jodäthyl befeuchtet. In der Regel tritt nach 5 bis 8 Minuten, besonders wenn die angewandte Legirung aus 1 Theil Natrium und 4 Theilen Zinn besteht, eine heftige Reaction ein; und sollte nach abermaligem Erkalten eine

kleine Menge des Kolbeninhalts in Wasser gebracht eine Wasserstoffgasentwickelung veranlassen, so muss zum dritten Mal Jodäthyl zugesetzt werden. Die Reaction, die eintritt, ist immer noch mit einer so starken Wärmeentwickelung verbunden, dass das im Ueberschuss zugesetzte Jodäthyl vollständig abdestillirt. Nach dem Erkalten ist die Masse in den Kolben vollkommen trocken und staubig; sie besitzt eine gelbliche Farbe und einen unerträglichen Geruch. Der Kolbeninhalt wird nun in eine mit Aether so weit gefüllte Flasche gebracht, dass derselbe noch Raum hat und das Ganze umgeschüttelt werden kann. Auf 16 Kolben wendet man $4^1/_2$ bis 5 Pfund Aether an. Die Flasche wird nun lose (nicht luftdicht) verschlossen, und der Aether 1 bis 2 Stunden unter öfterm Umschütteln mit der Masse in Berührung gelassen. Hierauf wird die tief dunkelgelbbraun gefärbte Lösung klar in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen, und in derselben $^1/_2$ bis 1 Stunde gelassen. Während dieser Zeit scheidet sich, besonders wenn die Luft nicht vollständig aus der Flasche entfernt war, ein brauner Körper aus, welcher auf einem Filter gesammelt, an der Luft zu einer weissen, geruchlosen Masse eintrocknet. In der ätherischen Lösung befinden sich nun 5 bis 6 organische Radicale und eine Anzahl Jodverbindungen; die letztern sind um so reichlicher vorhanden, wenn der Kolbeninhalt kein unzersetztes Zinnnatrium mehr enthält; im entgegengesetzten Falle und wenn die Legirung aus 1 Theil Natrium und 6 Theilen Zinn besteht, haben sich gewöhnlich nur die Radicale gebildet.

Um Wiederholungen zu vermeiden, nehme ich an, dass eine aus 1 Theil Natrium und 6 Theilen Zinn zusammengesetzte Mischung angewandt wurde, und sich im Aether sowohl die Radicale als die Jodverbindungen gelöst finden. Die Radicale sind in Weingeist, selbst in absolutem unlöslich, oder doch schwer löslich, während die Jodverbindungen selbst von wasserhaltigem Weingeist leicht aufgenommen werden. Aus einer mit Weingeist vermischten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällen die Radicale in der ätherischen Lösung sogleich metallisches Silber in Gestalt eines schwarzen Pulvers; die Jodverbindungen hingegen geben momentan einen Niederschlag von Jodsilber. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheinen die Radicale dickflüssig wie Terpentin, oder von der Consistenz des Baumöls;

sie sind in Wasser total unlöslich und besitzen zu demselben keine Adhäsion. Ihr Geruch ist nicht besonders hervorstechend, aber schwer zu bezeichnen, er erinnert schwach an faulende Früchte; reibt man einen Tropfen zwischen den Fingern, so tritt der Geruch des Zinnes auffallend stark hervor. Der Geschmack ist unangenehm scharf brennend. Sie entzünden sich nicht an der Luft, rauchen auch nicht an derselben; aber angezündet brennen sie mit stark leuchtender Flamme unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Zinnoxyd und unter Funkensprühen. Lässt man die ätherische Lösung der Radicale freiwillig an der Luft verdunsten, so findet eine langsame Oxydation statt, und man erhält die Oxyde derselben. Diese Oxyde bleiben entweder als weisse amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliche Pulver, oder als syrupdicke Massen zurück, welche nach einiger Zeit krystallisiren, sich schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist und auch in Aether lösen. In dieser Beziehung zerfallen die Radicale in 2 scharf geschiedene Classen. Die in Weingeist unlöslichen Oxyde werden durch Ammoniak aus ihren salzartigen Verbindungen gefällt; die in Weingeist löslichen hingegen scheiden das Ammoniak aus, sind überhaupt sehr starke Basen und bläuen rothes Lakmuspapier wie die Alkalien. Die der ersten Classe geben mit den Säuren Salze, welche sämmtlich krystallisiren, und ebenso verhalten sich auch die Haloïdverbindungen, sie sind fast geruchlos, während die Haloïde der zweiten Classe flüssig erscheinen und einen dem Senföl ähnlichen Geruch besitzen, der an Intensität von wenig Stoffen übertroffen wird. Sämmtliche Radicale entzünden sich unter Explosion, wenn sie mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure übergossen werden; verdünnte Säure wirkt auf die Radicale ein wie auf die Metalle und es bilden sich unter Entwicklung von Stickoxydgas salpetersaure Salze. Mit den Salzbildern vereinigen sich die Radicale mit der grössten Heftigkeit, die sich bei Brom und Chlor momentan bis zur Entzündung steigert; sie zersetzen die Wasserstoffsäuren unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Haloïden. Aus diesen Verhältnissen geht hervor, dass sich diese Radicale ganz wie positive Metalle verhalten und dass jedes einzelne, gleich einem Metall, die Quelle für eine Menge von Verbindungen ist. Durch die nun folgende Untersuchung soll allein nur die Natur der

Radicale festgestellt und deren Zusammensetzung ermittelt werden. Von den Verbindungen sind desshalb nur so viele näher beschrieben, als nöthig schien zur Charakterisirung derselben. Eine genaue Untersuchung der Verbindungen soll der Gegenstand einer besondern Arbeit sein, deren Resultate seiner Zeit bekannt gemacht werden sollen.

In Beziehnng auf die Elementaranalyse bemerke ich im Allgemeinen, dass die Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung mit Kupferoxyd vorgenommen wurde, welchem etwas chlorsaures Kali beigemengt war. In den vordern Theil der langen Verbrennungsröhre wurden Kupferspähne gebracht, welche den überschüssigen Sauerstoff vollständig aufnahmen. Die Bestimmung des Zinnes bietet Schwierigkeiten dar. Dasselbe ist in den Radicalen so innig gebunden, wie der Kohlenstoff. Während beim Erhitzen des Stibäthyls, Wismuthäthyls und der mit denselben verwandten Stoffen das Metall vollständig abgeschieden wird, bilden sich beim Glühen der Zinnradicale eine Menge zinnhaltiger flüchtiger Destillationsprodukte, die ein besonderes Studium verlangen und von denen in gegenwärtiger Abhandlung nicht die Rede ist. Obgleich die Salpetersäure mit Heftigkeit auf die Radicale einwirkt, erfolgt doch auch bei Anwendung starker Säure vollständige Lösung ohne Ausscheidung von Zinnoxyd. Wird die Lösung verdunstet und der Rückstand vorsichtig in einer bedeckten Platinschaale geglüht, so erhält man 3 bis 4 p. C. und oft noch weniger Zinnoxyd als dem Zinngehalte der Verbindung entspricht. Nur wenn man den Rückstand von Neuem mit concentrirter Säure behandelt, abermals abdampft und die Operation 8 bis 9 Mal wiederholt, kann man ziemlich gute Resultate erhalten, versteht sich, wenn die salpetersaure Verbindung nicht flüchtig, was bei einigen der Fall ist. Mehrere Zinnbestimmungen wurden auf diese Weise ausgeführt. Königswasser kann wegen der Flüchtigkeit des Chlorzinns nicht angewandt werden. Die besten Resultate erhält man, wenn die Verbindung mit Kupferoxyd, jedoch ohne Zusatz von chlorsaurem Kali, in einer Verbrennungsröhre verbrannt und der Rückstand in der Röhre mit Salpetersäure behandelt wird, wo dann das Zinnoxyd zurückbleibt. Ich habe jedoch fast nur bei den Radicalen Zinnbestimmungen gemacht; war einmal die Quantität des Metalls in denselben festgestellt, so ergab sich bei den Verbindungen der

Gehalt des Zinns aus dem Verluste. Die Verbindungen der Radicale verhalten sich so vollständig wie die unorganischen Salze, dass die Analysen derselben keine weitere Schwierigkeiten darbieten. Bei den Jodbestimmungen ist es rathsam, nach der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd noch ein wenig Salpetersäure hinzuzusetzen. Nach diesen allgemeinen Bemerkungen wende ich mich nun an die Untersuchung der in der ätherischen Lösung vorkommenden Substanzen.

Untersuchung der bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium gebildeten Substanzen.

Die ätherische Lösung der bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium gebildeten Radicale und der Jodverbindungen wird mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ absolutem Weingeist vermischt und der Aether auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Auf dem Boden der Retorte befindet sich nun eine dunkelrothe, fast schwarze Masse von terpentinartiger Consistenz, von welcher die weingeistige Lösung noch heiss in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäss abgegossen wird. Nach 24stündigem ruhigen Stehen scheidet sich eine beträchtliche Menge eines gelb gefärbten Oeles aus, von welcher die klare weingeistige Flüssigkeit abgegossen wird. Obgleich die Radicale in Weingeist fast unlöslich sind, wenn sie isolirt mit demselben in Berührung kommen, so findet sich doch in der weingeistigen Lösung noch eine nicht unbeträchtliche Menge derselben vor. Man setzt nun zu derselben tropfenweise Wasser, wodurch fast farblose ölige Flüssigkeiten gefällt werden, welche man einzeln am besten unter Wasser in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Mit dem Wasserzusetzen fährt man so lange fort, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd kein metallisches Silber mehr, sondern reines Jodsilber fällt. Das Gefällte sind die Radicale und in der Lösung befinden sich die Jodverbindungen.

Untersuchung der Radicale.

Die Untersuchung der Radicale zerfällt:

1) in die Untersuchung der dunkelgefärbten terpentinartigen Masse, welche sich beim Abdestilliren des Aethers aus der heissen weingeistigen Lösung ausgeschieden;

2) in die Untersuchung des gelb gefärbten Oeles, welches sich nach 24 Stunden aus der kalten weingeistigen Lösung abgesetzt, und

3) in die Untersuchung der ölartigen, farblosen Flüssigkeiten, welche durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt werden.

1. Untersuchung der dunkelgefärbten terpentinartigen Masse.

Diese Masse wird selbst von kochendem Weingeist nur in sehr geringer Menge aufgenommen und sie scheidet sich nach dem Erkalten der Lösung wieder vollständig aus. Setzt man zu der dunkelrothen ätherischen Lösung derselben Weingeist in kleinen Quantitäten, so scheidet sich sogleich eine fast schwarze schmierige Masse aus, und in dem Verhältniss als diese Ausscheidung stattfindet, entfärbt sich die Lösung, Diese gefällte Masse gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,741 Grm. Substanz gaben:
0,528 Grm. Kohlensäure = 19,45 Kohlenstoff.
0,279 „ Wasser = 4,17 Wasserstoff.

0,548 Grm. Substanz gaben:
0,422 Grm. Kohlensäure = 20,89 Kohlenstoff.
0,229 „ Wasser = 4,61 Wasserstoff.

Lässt man die ätherische Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet. Die bei 100° ausgetrocknete Substanz gab folgende Resultate:

0,500 Grm. Substanz gaben:
0,341 Grm. Kohlensäure = 18,60 Kohlenstoff,
0,186 „ Wasser = 4,20 Wasserstoff.

0,710 Grm. Substanz gaben:
0,475 Grm. Kohlensäure = 18,31 Kohlenstoff.
0,256 „ Wasser = 4,18 Wasserstoff.

Oben ist angegeben, dass sich öfters aus der ätherischen Lösung ein Körper ausscheidet, welcher zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknet. Es ist diess dieselbe Substanz, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0,634 Grm. Substanz gaben:
0,420 Grm. Kohlensäure = 18,12 Kohlenstoff.
0,260 „ Wasser = 4,33 Wasserstoff.

Diese Verbindung wurde in Salzsäure, welche mit Weingeist verdünnt war, gelöst, die Lösung mit Wasser und Aether geschüttelt, und die ätherische Lösung, welche sich ausgeschieden, verdunstet. Es wurde ein schönes perlmutterglänzendes Salz erhalten.

0,500 Grm. dieses Salzes gaben:
0,147 Grm. Chlorsilber = 7,20 Chlor.

Fasst man diese Resultate zusammen, so ergiebt sich für das Radical die Formel: Sn_6Ae_4, für das Oxyd die: $(Sn_6Ae_4)O$ und für die Chlorverbindung die: $(Sn_6Ae_4)Chl$.

Radical:

6 At. Zinn	354	75,32			
16 At. Kohlenstoff	96	20,43	19,45	20,89	
20 At. Wasserstoff	20	4,25	4,17	4,61	
	470	100,00			

Oxyd:

6 At. Zinn	354	74,06			
16 At. Kohlenstoff	97	20,09	18,60	18,31	18,12
20 At. Wasserstoff	20	4,51	4,20	4,18	4,33
1 At. Sauerstoff	8	1,34			
	478	100,00			

Chlorverbindung:

6 At. Zinn	354			
4 At. Aethyl	116			
1 At. Chlor	35,5	7,36	7,20	
	505,5			

Ich hatte jedoch von diesen Substanzen nur wenig Material, um ausführliche Untersuchungen vornehmen zu können, wesshalb ich auf die Resultate nicht viel Werth lege.

Oefters scheidet sich aus der klaren ursprünglichen ätherischen Lösung ein graues Pulver aus, welches in Aether und Weingeist kaum löslich ist, einen durchdringenden Geruch besitzt und sich beim Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure entzündet.

0,710 Grm. dieser Substanz gaben:
0,393 Grm. Kohlensäure = 15,5 Kohlenstoff.
0,258 „ Wasser = 3,8 Wasserstoff.

0,417 Grm. Substanz gaben:
0,155 Grm. Iodsilber = 21,1 Jod.

0,291 Grm. Substanz gaben:
0,202 Grm. Zinnoxyd = 58,8 Zinn.

0,573 Grm. Substanz gaben:
0,427 Grm. Zinnoxyd = 58,6 Zinn.

Diese Resultate entsprechen

6 At. Zinn	354	59,2	58,8	58,6
16 At. Kohlenstoff	96	16,0	15,5	
20 At. Wasserstoff	20	3,5	3,8	
1 At. Jod	127	21,3	21,1	
	597	100,0		

$(Sn_6Ae_4)Jd$.

Verdunstet man die entfärbte ätherische Lösung, aus welcher durch ein wenig Weingeist das gefärbte Radical ausgeschieden wurde, bei abgehaltener Luft, so bleibt eine fast farblose dickölige Flüssigkeit von 1,654 spec. Gewicht zurück. Dieselbe ist leicht in Aether löslich und wird durch einen grossen Zusatz von Weingeist nach und nach, aber nicht vollständig gefällt. Die Substanz wurde portionenweise aus der ätherischen Lösung durch Weingeist ausgeschieden, und jede Portion so lange unter Wasser in einem Chlorcalciumbade erhitzt, bis der anhängende Weingeist vollständig verflüchtigt war. Die einzelnen Portionen wurden in Aether gelöst, der Lösung so viel Weingeist zugesetzt, bis sich die Substanz anfing auszuscheiden und dann die Menge des metallischen Silbers bestimmt, welche aus einer ebenfalls mit Weingeist versetzten salpetersauren Silberlösung gefällt wurde.

			Atomgewicht d. Substanz
	1. Portion.		
0,940 Grm. Substanz gaben	1,145 Grm. Silber	= 0,085	O. 88,49
0,742 „ „ „	0,889 „ „	= 0,065	„ 88,00
	2. Portion.		
0,752 „ „ „	0,872 „ „	= 0,064	„ 90,00
0,525 „ „ „	0,606 „ „	= 0,045	„ 91,00
	3. Portion.		
0,959 „ „ „	1,150 „ „	= 0,085	„ 93,00
0,823 „ „ „	1,020 „ „	= 0,075	„ 94,00

Ferner:

1. Portion.

0,923 Grm. Substanz gaben:
0,918 Grm. Kohlensäure = 27,30 Kohlenstoff.
0,490 „ Wasser = 5,89 Wasserstoff.

0,853 Grm. Substanz gaben:
0,843 Grm. Kohlensäure = 26,96 Kohlenstoff.
0,455 „ Wasser = 5,86 Wasserstoff.

2. Portion.

0,625 Grm. Substanz gaben:
0,620 Grm. Kohlensäure = 26,99 Kohlenstoff.
0,339 „ Wasser = 6,00 Wasserstoff.

0,823 Grm. Substanz gaben:
0,816 Grm. Kohlensäure = 28,07 Kohlenstoff.
0,433 „ Wasser = 5,83 Wasserstoff.

3. Portion.

0,925 Grm. Substanz gaben:
0,915 Grm. Kohlensäure = 28,00 Kohlenstoff.
0,486 „ Wasser = 5,83 Wasserstoff.

0,415 Grm. Substanz gaben:
0,412 Grm. Kohlensäure = 27,00 Kohlenstoff.
0,230 „ Wasser = 6,00 Wasserstoff.

0,639 Grm. Substanz gaben mit Salpetersäure:
0,539 Grm. Zinnoxyd = 66,89 Zinn.

Diese Resultate stimmen mit der Formel: SnAe.

1 At. Zinn	59	67,03
4 At. Kohlenstoff	24	27,27
5 At. Wasserstoff	5	5,08
	88	100,00

Ich nenne dieses Radical *Stannäthyl*. Die Jodverbindung desselben erhielt auch Cahours*) als er Jodäthyl mit Zinn in einer eingeschlossenen Röhre einer Temperatur von 160 bis 180° aussetzte zu einer Zeit, als ich bereits das reine Radical und die wichtigsten seiner Verbindungen kannte.

Ich habe angegeben, dass aus der ätherischen Lösung durch Weingeist nicht die ganze Menge des aufgelösten Radicals gefällt wird. Setzt man zu der von dem Gefällten getrennten weingeistig-ätherischen Flüssigkeit so lange Jod, als noch dessen

*) Dies. Journ. LVII, 149.

Farbe verschwindet, und überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man ausgezeichnet schöne glänzende Krystallnadeln nebst einer kleinen Menge einer durchdringend riechenden öligen Flüssigkeit. Die Krystalle besitzen anfangs denselben Geruch; lässt man sie aber längere Zeit an der Luft liegen, so verschwindet der Geruch vollständig, woraus sich ergiebt, dass derselbe nur von einer Spur der öligen Substanz herrührt.

Die Analyse dieser Krystalle gab folgende Resultate:

0,530 Grm. Substanz gaben:
0,215 Grm. Kohlensäure = 11,19 Kohlenstoff.
0,130 „ Wasser = 2,72 Wasserstoff.
0,360 Grm. Substanz gaben:
0,393 Grm. Jodsilber = 59,20 Jod

entsprechend:

1 At. Zinn	59	27,48	26,79
4 At. Kohlenstoff	24	11,16	11,19
5 At. Wasserstoff	5	2,32	2,72
1 At. Jod	127	59,04	59,20
	215	100,00	100,00

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass die Substanz, welche sich, nachdem der Aether abdestillirt, sogleich ausscheidet, wesentlich Stannäthyl ist, gemengt mit dem rothgefärbten Radicale Sn_6Ae_4.

2. Untersuchung des gelbgefärbten Oeles, welches sich nach dem Erkalten aus der weingeistigen Lösung ausscheidet.

Die ölige Substanz, welche sich aus der heissen weingeistigen Lösung nach dem Erkalten ausgeschieden, erscheint als eine fettartige schmierige Masse und trennt sich nach einiger Zeit in zwei Schichten (diese Trennung findet jedoch nicht immer statt, und besonders nur wenn die angewandte Legirung auf 1 Theil Natrium 6 Theile Zinn enthält). Die *untere* besitzt eine schwach röthliche Farbe; sie ist vollkommen durchsichtig und von der Consistenz des Baumöls. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,670 Grm. Substanz gaben:
0,689 Grm. Kohlensäure = 27,48 Kohlenstoff.
0,375 „ Wasser = 6,05 Wasserstoff.

0,745 Grm. Substanz gaben:
0,749 Grm. Kohlensäure = 27,54 Kohlenstoff.
0,404 „ Wasser = 6,04 Wasserstoff.

Diese Substanz wurde in Aether gelöst, die Lösung mit Jod gesättigt und dieselbe hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst schied sich eine kleine Menge in Weingeist ziemlich schwer löslicher Krystalle aus und später wurde eine reichliche Krystallisation von schönen langen Nadeln erhalten, gemengt mit der stark riechenden öligen Substanz.

0.520 Grm. der nadelförmigen Krystalle gaben:
0,560 Grm. Jodsilber = 59,03 Jod.

Diese ölige Flüssigkeit ist demnach grösstentheils Stannäthyl, gefärbt durch eine kleine Menge gefärbten Radicals.

Die *obere* Schicht hat eine grünlich gelbe Farbe und die Consistenz eines dicken Oeles. Sie wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Kalilauge geschüttelt. Es sammelte sich sogleich auf dem Boden des Gefässes eine dicke schwach gefärbte Masse an, der noch etwas Aether anhing, welcher durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig entfernt wurde. Die ätherische Lösung, welche auf der Kalilauge schwamm, hinterliess nach dem Verdunsten eine fast farblose ölige Flüssigkeit.

Die Substanz, welche sich ausschied, hatte ein spec. Gewicht von 1,623 und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,650 Grm. Substanz gaben:
0,454 Grm. Kohlensäure = 17,30 Kohlenstoff.
0,280 „ Wasser = 4,60 Wasserstoff.

Die Substanz wurde in der ätherischen Lösung mit Jod gesättigt und hierauf die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb eine ölige Masse, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

0,980 Grm. dieser krystallinischen Substanz gaben:
0,479 Grm. Kohlensäure = 13,36 Kohlenstoff.
0,285 „ Wasser = 3,20 Wasserstoff.

0,507 Grm. Substanz gaben:
0,490 Grm. Jodsilber = 50,0 Jod.

Diese Jodverbindung wurde in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst krystallisirte ein Salz in prachtvollen sternförmig gruppirten Nadeln,

und später wurden grosse Krystallnadeln erhalten, welche sich schon nach dem äussern Ansehen als Jodstannäthyl erwiesen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,860 Grm. Substanz gaben nämlich:
0,940 Grm. Jodsilber = 59,2 Jod.

Die sternförmig gruppirten Nadeln wurden nochmals aus Weingeist umkrystallisirt und hierauf der Analyse unterworfen.

0,532 Grm. Substanz gaben:
0,296 Grm. Kohlensäure = 15,26 Kohlenstoff.
0,172 „ Wasser = 3,60 Wasserstoff.

0,497 Grm. Substanz gaben:
0,265 Grm. Jodsilber = 28,78 Jod.

entsprechend:

4 At. Zinn	236	52,44	52,66
12 At. Kohlenstoff	72	16,00	15,26
15 At. Wasserstoff	15	3,33	3,30
1 At. Jod	127	28,22	28,78
	450	100,00	190,00

Die Formel des Radicales, welches dieser Jodverbindung zu Grunde liegt, ist demnach Sn_4Ae_3. Ich nenne dasselbe *Acetstannäthyl.*

Die fast *farblose ölige Flüssigkeit*, welche nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückblieb, hatte ein spec. Gewicht von 1,580.

0,570 Grm. Substanz gaben 0,803 Grm. Silber = 0,660 Sauerstoff. Mit 100 Theilen Substanz vereinigten sich demnach 8,3 Sauerstoff.

0,570 Grm. Substanz gaben:
0,522 Grm. Kohlensäure = 24,98 Kohlenstoff,
0,290 „ Wasser = 5,70 Wasserstoff.

0,751 Grm. Substanz gaben:
0,700 Grm. Kohlensäure = 25,43 Kohlenstoff.
0,402 „ Wasser = 5,81 Wasserstoff.

Die Substanz wurde ebenfalls in Aether gelöst und nach der Sättigung mit Jod die mit Weingeist vermischte ätherische Lösung langsam verdunstet; man erhielt zuerst eine kleine Menge Jodacetstannäthyl und später, neben der stark riechenden öligen Flüssigkeit, eine grosse Menge Jodstannäthyl.

Demnach war die aus der weingeistigen Lösung nach dem Erkalten sich ausgeschiedene ölige Masse wesentlich ein Gemenge von Stannäthyl und Acetstannäthyl.

3. Untersuchung der aus der kalten weingeistigen Lösung durch Zusatz von kleinen Quantitäten Wasser fractionsweise gefällte Substanzen.

In dem Verhältnisse als Wasser zu der kalten weingeistigen Lösung gesetzt wurde, wurde das Gefällte dünnflüssiger und flüchtiger. Das zuletzt Ausgeschiedene war vollkommen wasserhell und hatte ein spec. Gewicht = 1,372. Aus den verschiedenen Quantitäten Silber, welche von den verschiedenen Portionen aus der salpetersauren Silberlösung ausgefällt wurden, ergab sich, dass das Atomgewicht der ausgeschiedenen Theile in dem Verhältniss sich vergrösserte, als sie später gefällt wurden, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht:

0,630 Grm. Substanz der *ersten* Portion gaben:
0,440 Grm. Silber = 70 Silber für 100 Substanz.
0,542 Grm. Substanz der *zweiten* Portion gaben:
0,350 Grm. Silber = 64 Silber für 100 Substanz.
0,520 Grm. Substanz der *dritten* Portion gaben:
0,285 Grm. Silber = 55 Silber für 100 Substanz.
0,616 Grm. Substanz der *vierten* Portion gaben:
0,271 Grm. Silber = 44 Silber für 100 Substanz.
0,525 Grm. Substanz der *fünften* Portion gaben:
0,188 Grm. Silber = 36 Silber für 100 Substanz.

Die Elementaranalysen führten zu folgenden Resultaten:

0,827 Grm. Substanz der *ersten* Portion gaben:
0,830 Grm. Kohlensäure = 27,45 Kohlenstoff.
0,460 „ Wasser = 6,15 Wasserstoff.
0,712 Grm. Substanz der *zweiten* Portion gaben:
0,731 Grm. Kohlensäure = 28,08 Kohlenstoff.
0,394 „ Wasser = 6,17 Wasserstoff.
0,524 Grm. Substanz der *dritten* Portion gaben:
0,593 Grm. Kohlensäure = 30,90 Kohlenstoff.
0,314 „ Wasser = 6,65 Wasserstoff.
0,432 Grm. Substanz der *vierten* Portion gaben:
0,550 Grm. Kohlensäure = 34,72 Kohlenstoff.
0,303 „ Wasser = 7,70 Wasserstoff.

0,623 Grm. Substanz der *fünften* Portion gaben:
0,780 Grm. Kohlensäure = 34,22 Kohlenstoff.
0,406 „ Wasser = 7,23 Wasserstoff.

Als die verschiedenen Portionen in Jodverbindungen übergeführt und deren weingeistigen Lösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden, ergab sich, dass die erste und zweite Portion noch grösstentheils aus Stannäthyl bestanden; ausser Jodstannäthyl wurden aber stets noch andere krystallisirte Jodverbindungen erhalten, deren nähere Untersuchung ich hier übergehe, weil ich später Veranlassung habe auf dieselben zurückzukommen. Die dritte und namentlich die vierte und fünfte Portion hingegen hinterliessen *syrupdicke Jodverbindungen* von furchtbarem Geruche, in denen sich nach längerm Stehen schöne *rhombische Tafeln* ausschieden. Diese öligen Flüssigkeiten traten stets, wenn auch nur in geringer Menge, bei den bereits erwähnten Stoffen auf.

Untersuchung der rhombischen Krystalle. Da die Krystalle in kaltem Weingeist ziemlich schwer löslich sind, die ölige Flüssigkeit aber mit demselben in allen Verhältnissen mischbar ist, so lässt sich eine theilweise Trennung beider so bewerkstelligen, dass man die ganze Masse mit kaltem Weingeist übergiesst und die Lösung schnell von den Krystallen abgiesst. Dieselben werden zwischen Filtrirpapier ausgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Diese Krystalle sind im reinen Zustande fast geruchlos; ist aber nur eine Spur des Oeles beigemengt, so verbreiten sie einen furchtbaren Geruch, der nur durch langes Liegenlassen an der Luft verschwindet. Die analytische Untersuchung dieser Krystalle gab folgende Resultate:

0,520 Grm. Substanz gaben:
0,375 Grm. Kohlensäure = 19,61 Kohlenstoff.
0,205 „ Wasser = 4,32 Wasserstoff.

0,517 Grm. Substanz gaben:
0,360 Grm. Kohlensäure = 19,14 Kohlenstoff.
0,200 „ Wasser = 4,28 Wasserstoff.

0,415 Grm. Substanz gaben:
0,288 Grm. Kohlensäure = 19,28 Kohlenstoff.
0,170 „ Wasser = 4,52 Wasserstoff.

0,451 Grm. Substanz gaben:
0,282 Grm. Zinnoxyd = 49,22 Zinn.
0,440 Grm. Substanz gaben:
0,209 Grm. Jodsilber = 25,74 Jod.
0,270 Grm. Substanz gaben:
0,130 Grm. Jodsilber = 26,00 Jod.
0,360 Grm. Substanz gaben:
0,167 Grm. Jodsilber = 25,10 Jod.

Diese Resultate entsprechen:

4 At. Zinn	236	49,27	49,22	49,22	49,22
16 At. Kohlenstoff	96	20,04	19,61	19,14	29,28
20 At. Wasserstoff	20	4,15	4,32	4,28	4,52
1 At. Jod	127	26,52	25,74	26,00	25,10
	479	100,00			

Die Formel des Radicales ist demnach Sn_4Ae_4. Ich nenne dieses Radical *Elaylstannäthyl.*

Untersuchung der flüssigen jodhaltigen Substanz. Wie schon mehrmals bemerkt wurde, rührt von dieser Substanz der starke senföl-ähnliche Geruch her, welcher sogleich beobachtet wird, wenn zu den gemengten Radicalen Jod gesetzt wird, und sie bleibt zurück, wenn die andern Jodverbindungen aus dem Gemenge herauskrystallisirt sind. Sie ist vollkommen farblos, oft ziemlich dünnflüssig, meistens aber von der Consistenz eines dicken Syrups. Das spec. Gewicht wechselt zwischen 1,7 und 1,6. Schon aus diesen Verhältnissen geht hervor, dass die Substanz ein Gemenge sein muss, und in der That hatte ich sie von verschiedenen Bereitungen immer verschieden zusammengesetzt gefunden. Die Differenz ist beim Kohlenstoffgehalte nicht bedeutend, desto grösser aber im Jodgehalte. Je grösser der Jodgehalt, desto dünnflüssiger ist die Substanz. Ich habe eine grosse Zahl von Analysen gemacht, von denen ich einige mittheile:

a. 1,008 Grm Substanz gaben:
0,932 Grm. Kohlensäure = 23,18 Kohlenstoff.
0,505 „ Wasrer = 5,60 Wasserstoff.
0,508 Grm. Substanz gaben:
0,279 Grm. Jodsilber = 29,66 Jod.

b. 0,695 Grm. Substanz gaben:
0,597 Grm. Kohlensäure = 23,51 Kohlenstoff.
0,370 „ Wasser = 5,16 Wasserstoff.

0,840 Grm. Substanz gaben:
0,620 Grm. Jodsilber = 38,80 Jod.

c. 0,388 Grm. Substanz gaben:
0,345 Grm. Kohlensäure = 24,25 Kohlenstoff.
0,207 „ Wasser = 5,30 Wasserstoff.
0,532 Grm. Substanz gaben:
0,304 Grm. Jodsilber = 30,88 Jod.

d. 1,255 Grm. Substanz gaben:
1,034 Grm. Kohlensäure = 22,48 Kohlenstoff.
0,530 „ Wasser = 5,28 Wasserstoff.
0,616 Grm. Substanz gaben:
0,402 Grm. Jodsilber = 35,23 Jod.

Ohne Zweifel sind in der flüssigen Substanz noch kleine Mengen von Jodstannäthyl, überhaupt von den festen krystallisirbaren Jodverbindungen gelöst.

Da diese flüssigen Jodverbindungen ziemlich flüchtig sind, so suchte ich durch Destillation eine Trennung derselben zu bewerkstelligen. Ich wagte jedoch nicht die Substanz für sich der Destillation zu unterwerfen, sondern habe dieselbe mit Wasser vorgenommen und den im Anfange, in der Mitte und den zuletzt mit den Wasserdämpfen übergegangenen Theil für sich gesammelt. Jeder Theil wurde vom Wasser getrennt und durch einige Stückchen Chlorcalcium getrocknet. Der *zuerst* übergegangene ziemlich dünnflüssige Theil gab folgende Resultate:

0,673 Grm. Substanz gaben:
0,550 Grm. Kohlensäure = 22,28 Kohlenstoff.
0,320 „ Wasser = 5,27 Wasserstoff.
0,512 Grm. Substanz gaben:
0,426 Grm. Kohlensäure = 22,69 Kohlenstoff.
0,240 „ Wasser = 5,18 Wasserstoff.
0,623 Grm. Substanz gaben:
0,402 Grm. Jodsilber = 35,00 Jod.

Zweites Destillat:

0,423 Grm. Substanz gaben:
0,345 Grm. Kohlensäure = 22,24 Kohlenstoff.
0,192 „ Wasser = 5,06 Wasserstoff.
0,364 Grm. Substanz gaben:
0,202 Grm. Jodsilber = 30,00 Jod.

Drittes Destillat:

0,518 Grm. Substanz gaben:
0,443 Grm. Kohlensäure = 22,51 Kohlenstoff.
0,248 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.
0,420 Grm. Substanz gaben:
0,410 Grm. Jodsilber = 27,44 Jod.

Aus diesen Analysen geht nur mit Bestimmtheit hervor, dass die Flüchtigkeit in dem Verhältniss abnimmt, als der Jodgehalt sich vermindert. Passende Formeln lassen sich aber aus denselben nicht berechnen. Da nun dieser Weg zu keinem Resultate führte, so stellte ich die Oxyde der Radicale dar, und da ich hinreichendes Material sowohl von der dünnflüssigen als dickflüssigen Substanz hatte, so wurde zu jedem Theil in der weingeistigen Lösung so viel frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat gefügt, bis der Geruch vollständig verschwunden. Die vom Jodsilber abfiltrirte weingeistige Lösung reagirte stark alkalisch und hatte einen ungemein heftigen, stark ätzenden, brennenden Geschmack. Nach dem Verdunsten blieben von der flüchtigen Substanz schöne säulenförmige Krystalle, gemengt mit einer kleinen Menge drüsenförmiger, und von der dickflüssigen drüsenförmige, denen eine geringe Quantität säulenförmige beigemengt waren, zurück. Die Oxyde wurden in Weingeist gelöst, dann genau mit Schwefelsäure gesättigt und die Lösungen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Oxyd der dickflüssigen Jodverbindung gab zuerst kleine spiessige Krystalle, welche an der Luft bald ihre Durchsichtigkeit verloren, und später eine kleine Menge schöner säulenförmiger. Das Oxyd von der dünnflüssigen Jodverbindung hinterliess ausgezeichnet schöne, stark glänzende, grosse säulenförmige Krystalle, welche sich an der Luft nicht veränderten, denen nur eine geringe Menge der spiessigen Krystalle beigemengt waren. Da die letztern in Weingeist schwerer löslich sind, als die erstern, so konnten die beiden Salze leicht getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Die Salze wurden einige Zeit einer Temperatur von 50° ausgesetzt und dann der Analyse unterworfen. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Salzsäure zugesetzt, hierauf Chlorbaryum zugefügt und das Ganze, ohne vorher den schwefelsauren Baryt abzufiltriren, auf dem

Wasserbade zur Trockniss abgedampft. Nachdem die organische Chlorverbindung verflüchtigt war, wurde der Rückstand mit Wasser behandelt und der schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und etwas chlorsaurem Kali. Das erhaltene Wasser war ganz rein und enthielt keine Spur schwefliger Säure. Ich habe das Salz zuerst mit dem chlorsauren Kali zusammengerieben und diese Mischung mit dem Kupferoxyd gemengt.

Analyse der säulenförmigen, luftbeständigen, in Weingeist leicht löslichen Krystalle.

0,800 Grm. Salz gaben:
0,824 Grm. Kohlensäure = 28,01 Kohlenstoff.
0,430 „ Wasser = 5,94 Wasserstoff.

0,561 Grm. Salz gaben:
0,579 Grm. Kohlensäure = 28,17 Kohlenstoff.
0,316 „ Wasser = 6,24 Wasserstoff.

0,700 Grm. Salz gaben:
0,721 Grm. Kohlensäure = 28,14 Kohlenstoff.
0,386 „ Wasser = 6,01 Wasserstoff.

0,867 Grm. Salz gaben:
0,886 Grm. Kohlensäure = 28,02 Kohlenstoff.
0,475 „ Wasser = 6,06 Wasserstoff.

0,552 Grm. Salz gaben:
0,253 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,79 Schwefelsäure.

0,534 Grm. Salz gaben:
0,240 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,56 Schwefelsäure.

0,839 Grm. Salz gaben:
0,384 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,78 Schwefelsäure.

0,867 Grm. Salz gaben:
0,395 Grm. schwefelsauren Baryt = 15,72 Schwefelsäure.

Diese Resultate entsprechen:

2 At. Zinn	118	46,60				
12 At. Kohlenstoff	72	28,45	28,01	28,17	28,43	28,02
15 At. Wasserstoff	15	5,93	5,94	6,24	6,01	6,08
1 At. Sauerstoff	8	3,21				
1 At. Schwefelsäure	40	15,81	15,79	15,56	15,78	15,72
	253	100,00				

Die Formel für das Salz ist demnach: $(Sn_2Ae_3)O, SO_3$. Das Radical besteht daher aus Sn_2Ae_3; ich nenne dasselbe Methylstannäthyl oder kürzer *Methstannäthyl.*

Analyse der spiessigen in Weingeist schwer löslichen Krystalle.

0,553 Grm. Salz gaben:

0,553 Grm. Kohlensäure = 27,31 Kohlenstoff.
0,299 „ Wasser = 6,01 Wasserstoff.

0,672 Grm. Salz gaben:

0,678 Grm. Kohlensäure = 27,53 Kohlenstoff.
0,358 „ Wasser = 5,98 Wasserstoff.

0,487 Grm. Salz gaben:

0,483 Grm. Kohlensäure = 27,11 Kohlenstoff.
0,254 „ Wasser = 5,75 Wasserstoff.

0,773 Grm. Salz gaben:

0,200 Grm. schwefelsauren Baryt = 8,91 Schwefelsäure.

0,833 Grm. Salz gaben:

0,228 Grm. schwefelsauren Baryt = 9,20 Schwefelsäure.

1,254 Grm. Salz gaben:

0,334 Grm. schwefelsauren Baryt = 9,17 Schwefelsäure.

entsprechend:

4 At.	Zinn	236	55,03			
20 At.	Kohlenstoff	120	27,97	27,31	27,53	27,11
25 At.	Wasserstoff	25	5,82	6,01	5,98	5,75
1 At.	Sauerstoff	8	1,86			
1 At.	Schwefelsäure	40	9,32	9,20	9,17	8,81
		429	100,00			

Die Formel des Salzes ist demnach: $(Sn_4Ae_5)O, SO_3$, und die des Radicales: S_4Ae_5. Ich bezeichne das Radical mit Aethylstannäthyl oder *Aethstannäthyl.*

Vergleicht man mit der Zusammensetzung dieser schwefelsauren Salze die oben mitgetheilten Analysen der Jodverbindungen, so ergiebt sich, dass dieselben Gemenge waren von Jodmethstannäthyl mit Jodäthstannäthyl. Das Jodmethstannäthyl besteht nämlich aus:

2 At.	Zinn	118	35,64
12 At.	Kohlenstoff	72	21,62
15 At.	Wasserstoff	15	4,52
1 At.	Jod	127	38,22
		332	100,00

Formel: $(Sn_2Ae_3)Jd$.

und das Jodäthstannäthyl aus:

4 At. Zinn	236	46,46
20 At. Kohlenstoff	120	23,62
25 At. Wasserstoff	25	4,90
1 At. Jod	127	25,02
	508	100,00

Formel; $(Sn_4Ae_5)Jd$.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergiebt sich, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium wenigstens 6 Radicale gebildet werden, nämlich:

Stannäthyl	SnAe.
Elaylstannäthyl	Sn_4Ae_4.
Acetstannäthyl	Sn_4Ae_3.
Methstannäthyl	Sn_2Ae_3.
Aethstannäthyl	Sn_4Ae_5.
Das Radical	Sn_6Ae_4.

Zu diesen kommt noch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ein Radical von der Zusammensetzung Sn_2Ae_2.

Untersuchung der Jodverbindungen, welche bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gebildet werden.

Wie bereits oben angegeben wurde, bilden sich bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium, gleichzeitig mit den Radicalen, gewöhnlich noch Jodverbindungen, deren Anzahl und Quantität verschieden ist, je nach der Zusammensetzung der Natriumlegirung und je nachdem die Legirung oder das Jodäthyl im Ueberschusse angewandt wird. Legirungen von 1 Theil Natrium auf 6 Th. Zinn, gemischt mit gleich viel Sand, liefern im Ueberschuss angewandt nur die Radicale, während Mischungen von einem grössern Natriumgehalte mit einem Ueberschusse des Jodäthyls stets noch Jodverbindungen geben. Im letztern Falle ist die wechselseitige Einwirkung ungemein heftig, und die Wärmeentwickelung so bedeutend, dass bisweilen die Masse an einzelnen Punkten zum Glühen kommt, was, wie sich von selbst versteht, durch einen vermehrten Sandzusatz vermieden werden muss.

Die Jodverbindungen, welche sich bilden, zerfallen in zwei Gruppen. Die der einen besitzen die Fähigkeit zu krystallisiren, sie sind im reinen Zustande und nach längerem Liegenlassen an der Luft fast geruchlos; die der andern erscheinen flüssig,

meistens von öliger Consistenz und besitzen einen ungemein heftigen Geruch. Die erstern bilden sich zuweilen in so grosser Menge, dass sie sich zum Theil schon krystallinisch ausscheiden, wenn von der weingeistig-ätherischen Mischung der Aether abdestillirt ist, und sind dann gemengt mit den Radicalen. In diesem Falle kann die Trennung mit kaltem Weingeist vorgenommen werden, in welchem sich die Jodverbindungen lösen. Meistens jedoch bleiben sie gelöst und finden sich dann in der weingeistigen Flüssigkeit vor, aus welcher durch allmählichen Wasserzusatz die Radicale gefällt wurden. Ueberlässt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich zuerst, jedoch nicht immer, kleine harte Krystalle aus, welche in Weingeist schwer löslich sind, und aus kochender weingeistiger Lösung tafelförmig krystallisiren. Später erscheint in der Regel eine reichliche Krystallisation von sternförmig gruppirten Nadeln und nach vollständigem Verdunsten bleibt eine bald dünnflüssige, bald dickflüssige Masse von penetrantem Geruch zurück. Löst man diesen Rücksand in Weingeist, schüttelt man die Lösung mit Aether und so viel Wasser, dass sich der Aether ausscheidet, und verdunstet man die ätherische Lösung, so scheiden sich in dem öligen Rückstand rhombische Tafeln aus, die nur schwierig und nicht ohne bedeutenden Verlust von der öligen Flüssigkeit getrennt werden können. In dem wässerigen Weingeist ist noch Jodstannäthyl gelöst, welches nach dem Verdunsten in Krystallen gewonnen wird.

Analyse der Krystalle, welche sich zuerst aus der weingeistigen Lösung ausscheiden:

0,595 Grm. Substanz gaben:
0,330 Grm. Kohlensäure = 15,13 Kohlenstoff.
0,182 „ Wasser = 3,32 Wasserstoff.

0,539 Grm. Substanz gaben:
0,290 Grm. Kohlensäure = 14,84 Kohlenstoff.
0,156 „ Wasser = 3,12 Wasserstoff.

0,521 Grm. Substanz gaben:
0,398 Grm. Jodsilber = 41,25 Jod.

oder:

2 At. Zinn	118	39,22			
8 At. Kohlenstoff	48	15,84	15,13		14,84
10 At. Wasserstoff	10	3,03	3,32		3,12
1 At. Jod	127	41,91	41,25		41,25
	303	100,00			

Die Formel ist demnach: $(Sn_2Ae_2)Jd$. Das Radical Sn_2Ae_2 habe ich *Metylenstannäthyl* genannt.

Analyse der sternförmigen Krystalle.

0,801 Grm. Substanz gaben:
0,445 Grm. Kohlensäure = 15,25 Kohlenstoff.
0,249 „ Wasser = 3,40 Wasserstoff.
0,532 Grm. Substanz gaben:
0,298 Grm. Kohlensäure = 15,41 Kohlenstoff.
0,172 „ Wasser = 3,76 Wasserstoff.
0,310 Grm. Substanz gaben:
0,175 Grm. Kohlensäure = 15,50 Kohlenstoff.
0,110 „ Wasser = 3,76 Wasserstoff.
0,442 Grm. Substanz gaben:
0,231 Grm. Jodsilber = 28,06 Jod.
0,497 Grm. Substanz gaben:
0,260 Grm. Jodsilber = 28,38 Jod.
0,335 Grm. Substanz gaben:
0,220 Grm. Zinnoxyd = 51,64 Zinn.

oder:

4 At. Zinn	236	52,45	51,64	51,54	51,64
12 At. Kohlenstoff	72	16,00	15,25	15,41	15,50
15 At. Wasserstoff	15	3,33	3.46	3,41	3,45
1 At. Jod	127	28,22	28,06	28,38	28,34
	450	100,00			

Die Verbindung ist demnach Jodacetstannäthyl: $(Sn_4Ae_3)Jd$.

Analyse der rhombischen Tafeln. Die Krystalle wurden durch Auspressen von der öligen Flüssigkeit getrennt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

0,624 Grm. Substanz gaben:
0,451 Grm. Kohlensäure = 19,71 Kohlenstoff.
0,348 „ Wasser = 4,40 Wasserstoff.
0,510 Grm. Substanz gaben:
0,360 Grm. Kohlensäure = 19,26 Kohlenstoff.
0,195 „ Wasser = 4,22 Wasserstoff.

0,630 Grm. Substanz gaben:
0,310 Grm. Jodsilber = 26,51 Jod.

oder:

4 At.	Zinn	236	49,27		
16 At.	Kohlenstoff	96	20,04	19,71	19,26
20 At.	Wasserstoff	20	4,15	4,40	4,22
1 At.	Jod	127	26,52	26,51	26,50

Diese Verbindung ist demnach Jodelaylstannäthyl: $(Sn_4Ae_4)Jd$.

Analyse der öligen Flüssigkeit. Schon die physikalischen Verhältnisse dieser Flüssigkeit, namentlich der durchdringende Geruch, deuteten darauf hin, dass dieselbe ein Gemenge sei von Jodmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl, was dann auch durch die Analyse bestätigt wurde. Von der grossen Zahl von Elementaranalysen, welche ich mit dieser Substanz angestellt habe, aus welcher hervorgeht, dass die Quantitäten, in welchen sich diese beiden Verbindungen bilden, fast immer verschieden sind, will ich einige mittheilen:

1) 0,867 Grm. Substanz von 1,625 spec. Gewicht gaben:
0,756 Grm. Kohlensäure = 23,78 Kohlenstoff.
0,420 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.
0,532 Grm. der gleichen Substanz gaben:
0,532 Grm. Jodsilber = 31,04 Jod.

2) 0,695 Grm. Substanz von 1,540 spec. Gewicht gaben:
9,597 Grm. Kohlensäure = 23,48 Kohlenstoff.
0,358 „ Wasser = 5,25 Wasserstoff.
0,508 Grm. Substanz gaben:
0,280 Grm. Jodsilber = 29,70 Jod.

3) 0,529 Grm. Substanz von 1,770 spec. Gewicht gaben:
0,452 Grm. Kohlensäure = 23,31 Kohlenstoff.
0,246 „ Wasser = 5,16 Wasserstoff.
0,856 Grm. Substanz gaben:
0,556 Grm. Jodsilber = 34,67 Jod.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass mit den Radicalen auch gleichzeitig ihre Jodverbindungen gebildet werden.

Fortsetzung der Untersuchung über die Stannäthyle und deren Verbindungen.

Wie sich aus der Untersuchung der Radicale ergeben hat, ist es, auch wenn hinreichendes Material zur Verfügung steht, fast unmöglich, mit Ausnahme des Stannäthyls, dieselben, wegen

der grossen Uebereinstimmung in ihren physikalischen und chemischen Verhältnissen, vollkommen rein zu erhalten. Zur Darstellung der Verbindungen der Stannäthyle können desshalb die reinen Radicale nicht angewandt werden. Bevor ich daher die Verbindungen derselben anführe, will ich einige allgemeine Methoden angeben, nach welchen sie leicht erhalten werden können, ohne dass man nöthig hat, vorher eine Trennung der Radicale vorzunehmen.

Erste Methode. Ist die Reaction, welche stattfindet, wenn man Jodäthyl auf Zinnnatrium einwirken lässt, vorüber, und hat man, wie diess oben angegeben wurde, die ätherische Lösung sämmtlicher Produkte, welche durch dieselbe gebildet werden, dargestellt, so setzt man zu der Lösung so lange Jod, als dasselbe unter Verschwindung seiner Farbe aufgenommen wird. Die so erhaltene Lösung sämmtlicher Jodverbindungen wird mit Weingeist vermischt und hierauf der Aether vollständig abdestillirt. Man führt nun sämmtliche Jodverbindungen in Oxyde über, indem man zu der weingeistigen Lösung bis zur vollständigen Zersetzung frisch gefälltes und mit Weingeist ausgewaschenes Silberoxydhydrat fügt. Diese Oxyde zerfallen in zwei Classen. Die der einen sind in Weingeist löslich, und zu dieser gehören Methstannäthyloxyd und Aethstannäthyloxyd; die der andern sind in demselben unlöslich, und schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Man filtrirt nun und wäscht das Jodsilber nebst den unlöslichen Oxyden mit Weingeist vollständig aus. Die weingeistige, stark alkalisch reagirende Lösung wird genau mit Schwefelsäure, welche vorher mit Weingeist verdünnt wurde, gesättigt und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen. Die schwefelsauren Salze von Methstannäthyloxyd und Aethstannäthyloxyd werden auf die bereits schon angegebene Weise durch mehrmaliges Umkrystallisiren getrennt und vollständig rein erhalten. Die reinen Salze werden abermals in Weingeist gelöst, die Lösung genau mit Barytwasser zersetzt und die Lösung der reinen Oxyde vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Dieselben werden dann zur Darstellung der reinen Salze benutzt.

Das Jodsilber, welches sich ausgeschieden, und welches mit dem im Ueberschuss zugesetzten Silberoxyd und mit den unlöslichen Basen gemengt ist, wird in einem Becherglase mit Weingeist zu einem dünnen Brei angerührt, dann so lange mit Wein-

geist vermischte starke Salzsäure zugesetzt, bis sie schwach prädominirt und hierauf die weingeistige Lösung der organischen Chlorverbindungen am besten durch Pressen zwischen feiner Leinwand vom Chlor- und Jodsilber getrennt. Da die Chlorverbindungen in Weingeist verschieden löslich sind, so scheiden sie sich bei der freiwilligen Verdunstung nach und nach in der Ordnung: $(Sn_2Ae_2)Chl$, $(Sn_4Ae_3)Chl$, $(Sn_4Ae_4)Chl$ aus. Aus den reinen Chlorverbindungen können dann durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde gefällt werden. Dieses Verfahren kann noch folgendermaassen abgeändert werden. Man vermischt die weingeistige Lösung sämmtlicher Jodverbindungen mit starkem Ammoniak, wodurch sämmtliche Oxyde, mit Ausnahme der des Meth- und Aethstannäthyls, gefällt werden. Der weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, dann in Salzsäure oder irgend einer andern Säure, die aber mit Weingeist vermischt sein muss, gelöst und das Gemenge der Salze durch Krystallisation getrennt. In der von den Oxyden abfiltrirten weingeistigen Lösung befinden sich noch Jodmethstannäthyl und Jodäthstannäthyl vor. Die Lösung vermischt man mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether, welcher die Jodverbindungen aufnimmt, deren Trennung dann durch Silberoxyd vorgenommen wird.

Zweite Methode. Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit so viel Weingeist, bis die Radicale sich auszuscheiden beginnen und setzt dann eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem (oder schwefelsaurem) Silberoxyd bis zur vollständigen Zersetzung, jedoch mit der Vorsicht hinzu, dass das Silbersalz nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Man filtrirt desshalb gegen das Ende der Präcipitation kleine Proben ab, und beobachtet, ob durch salpetersaures Silberoxyd noch eine Fällung erfolgt. Man lässt nun das Ganze, bevor man den Silberniederschlag abfiltrirt, so lange an einem mässig warmen Orte stehen, bis der Aether vollständig verflüchtigt ist. Diess ist nöthig, weil die salpetersauren Verbindungen der Stannäthyloxyde zum Theil in weingeistigem Aether unlöslich oder doch schwer löslich sind; es scheidet sich daher bei der Fällung ein Theil dieser Verbindungen aus, der, wenn man sogleich filtrirt, nur sehr schwer dem Niederschlage von Jodsilber durch Weingeist wieder entzogen werden kann. Verdunstet man

aber den Aether vor der Filtration, so löst sich das Gefällte leicht wieder auf. Die weingeistige Lösung der salpetersauren Salze wird auf dem Wasserbade langsam bis zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit Aether behandelt, welcher kleine weisse Krystalle zurücklässt. Werden die letztern in wasserhaltigem Weingeist gelöst und wird die Lösung langsam verdunstet, so erhält man zuerst Krystalle von salpetersaurem Acetstannäthyloxyd und hierauf solche von salpetersaurem Stannäthyloxyd. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man eine krystallinische Masse und eine ölige Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten vollkommen durchsichtig ist und fest wird. Die krystallinische Masse ist ein Gemenge von salpetersaurem Elaylstannäthyloxyd mit salpetersaurem Acetstannäthyloxyd und enthält noch eine kleine Menge salpetersaures Stannäthyloxyd. Der firnissartige Rückstand besteht aus salpetersaurem Methstannäthyloxyd und salpetersaurem Aethstannäthyloxyd. Löst man denselben in wasserfreiem Weingeist und digerirt man die Lösung mit kohlensaurem Baryt, so bleiben die Basen in Weingeist gelöst und können durch Verdunstung in Krystallen gewonnen werden.

Dritte Methode. Man vermischt die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen mit Weingeist und überlässt dieselbe in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung. Es findet eine langsame Oxydation der Radicale statt und es scheiden sich die in Weingeist unlöslichen in Gestalt eines weissen Pulvers aus, während die Jodverbindungen und die Oxyde des Meth- und Acetstannäthyls in dem Weingeist gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in einer Mischung von Weingeist und Salzsäure gelöst und die Chlorverbindungen durch Krystallisation getrennt. Die Trennung der Jodverbindungen von den Oxyden des Meth- und Aethstannäthyls ergiebt sich aus dem bereits Angeführten von selbst.

Die nun folgenden Mittheilungen über einige Verbindungen der Stannäthyle sollen, wie schon bemerkt, nur zur nähern Charakteristik der Radicale dienen. Eine ausführliche Untersuchung derselben ist der Gegenstand einer besondern Arbeit, deren Resultate seiner Zeit bekannt gemacht werden sollen.

Stannäthyl: SnAe.

Die Eigenschaften dieses Radicals sind im Allgemeinen oben angegeben, und ich habe nichts Wesentliches nachzutragen. Es stellt eine dickölige Flüssigkeit dar, welche im reinen Zustande wahrscheinlich farblos ist. Bei -12^0 ist es noch nicht fest; sein spec. Gewicht ist bei $+15^0 = 1{,}558$. Es besteht aus:

1 At. Zinn	59	67,08
4 At. Kohlenstoff	24	27,27
5 At. Wasserstoff	5	5,67
	88	100,00

Stannäthyloxyd: (SnAe) O. Lässt man die ätherische Lösung des Stannäthyls an der Luft verdunsten, so scheidet sich das Oxyd als weisses, geschmack- und geruchloses Pulver aus. Durch Ammoniak wird das Oxyd aus seinen Verbindungen gefällt. Es ist nicht flüchtig; wird es bei Zutritt der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines dicken Rauches von Zinnoxyd.

0,530 Grm. Substanz gaben:

0,488 Grm. Kohlensäure = 25,09 Kohlenstoff.
0,261 „ Wasser = 5,47 Wasserstoff.

1 At. Zinn	59	61,46	
4 At. Kohlenstoff	24	25,00	25,09
5 At. Wasserstoff	5	5,21	5,47
1 At. Sauerstoff	8	8,33	
	96	100,00	

Die Salze des Stannäthyloxyds besitzen, so weit ich sie kenne, alle die Eigenschaft zu krystallisiren; in Aether sind sie schwer löslich, sie lösen sich aber in Weingeist und Wasser. Kali fällt das Oxyd und löst es im Ueberschuss angewandt wieder auf. Die Salze sind sämmtlich geruchlos.

Salpetersaures Stannäthyloxyd: (SnAe)O, NO_5. Man erhält das Salz entweder durch Auflösen des Oxydes in verdünnter Salpetersäure oder durch doppelte Zersetzung von Jodstannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd. Dasselbe krystallisirt in ziemlich grossen Krystallen; es schmilzt beim Erhitzen und brennt unter schwachem Verpuffen ab. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die Lösung des Salzes mit kohlensaurem Baryt digerirt und aus dem Filtrate der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

0,671 Grm, Salz gaben:
0,385 Grm. Kohlensäure = 15,66 Kohlenstoff.
0,190 „ Wasser = 3,13 Wasserstoff.
0,717 Grm. Salz gaben:
0,540 Grm. schwefelsauren Baryt = 34,93 Salpetersäure.
oder:

1 At. Zinn	59	39,34		
4 At. Kohlenstoff	23	16,00	15,66	
5 At. Wasserstoff	5	3,33	3.13	
1 At. Sauerstoff	8	5,33		
1 At. Salpetersäure	54	36,00	34,93	
	150	100,00		

Schwefelsaures Stannäthyloxyd: (SnAe) O, SO_3. Wird durch wechselseitige Zersetzung von Jodstannäthyl mit schwefelsaurem Silberoxyd gewonnen. Krystallisirbares in Wasser und Weingeist lösliches Salz. Das bei 100° ausgetrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,500 Grm. Salz gaben:
0,316 Grm. Kohlensäure = 17,20 Kohlenstoff.
0,175 „ Wasser = 3,90 Wasserstoff.
0,336 Grm. Salz gaben:
0,280 Grm. schwefelsauren Baryt = 28,78 Schwefelsäure.
oder:

1 At. Zinn	59	43,40	
4 At. Kohlenstoff	24	17,64	17,20
5 At. Wasserstoff	5	3,67	3,90
1 At. Sauerstoff	8	5,88	
1 At. Schwefelsäure	40	29,41	28,78

Jodstannäthyl: (SnAe)Jd. Man setzt zu der ätherischen Lösung von Stannäthyl so lange Jod, als noch dessen Farbe verschwindet, und lässt die Lösung freiwillig verdunsten. Krystallisirt in ausgezeichnet schönen, farblosen, oft 4 Zoll langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether; schmilzt auf dem Wasserbade zu einem farblosen flüssigen Oele. Langsam erhitzt sublimirt es in ausgezeichnet schönen, leichten Nadeln, wie Benzoesäure. Schon früher wurden einige Analysen dieses Salzes mitgetheilt; ich lasse hier noch einige folgen:

0,630 Grm. Substanz gaben:
0,251 Grm. Kohlensäure = 10,90 Kohlenstoff.
0,136 „ Wasser = 2,38 Wasserstoff.

0,820 Grm. Substanz gaben:
0,368 Grm. Kohlensäure = 11,46 Kohlenstoff.
0,244 „ Wasser = 2,30 Wasserstoff.
0,421 Grm. Substanz gaben:
0,458 Grm. Jodsilber = 58,89 Jod.

1 At. Zinn	59	27,57		
4 At. Kohlenstoff	24	11,21	10,90	11,46
5 At. Wasserstoff	5	2,32	3,38	2,30
1 At. Jod	127	58,80	58,89	58,89
	215	100,00		

Bromstannäthyl: ((SnAe)Br. Wird direct wie die Jodverbindung erhalten. Krystallisirt in ausgezeichnet schönen Nadeln, schmilzt leicht und verhält sich zu Wasser, Weingeist und Aether wie die vorige Verbindung.

0,586 Grm. Substanz gaben:
0,300 Grm. Kohlensäure = 14,00 Kohlenstoff.
0,170 „ Wasser = 3,23 Wasserstoff.
0,946 Grm. Substanz gaben:
0,490 Grm. Kohlensäure = 14,16 Kohlenstoff.
0,258 „ Wasser = 3,02 Wasserstoff.
0,532 Grm. Substanz gaben:
0,590 Grm. Bromsilber = 47,36 Brom.

oder:

1 At. Zinn	59	35,12		
4 At. Kohlenstoff	24	14,28	14,00	14,16
5 At. Wasserstoff	5	3,00	3,23	3,02
1 At. Brom	80	47,60	47,36	47,36
	168	100,0		

Chlorstannäthyl: (SnAe)Chl. Lässt man die Lösung von Stannäthyloxyd in mit Weingeist verdünnter Salzsäure in einem flachen Gefässe verdunsten, so erhält man silberweisse Krystallnadeln von der Länge der Bodenfläche des Gefässes. Schmilzt schon bei einigen 30° und erstarrt schnell abgekühlt zu einer amorphen Masse; ist sehr flüchtig und sublimirt bei gelinder Wärme, bei welcher die Verbindung noch nicht schmilzt, in prachtvollen harten Krystallnadeln. Verhält sich in den Eigenschaften wie die Brom- und Jodverbindung.

0,500 Grm. Substanz gaben:
0,340 Grm. Kohlensäure = 18,60 Kohlenstoff.
0,178 „ Wasser = 4,80 Wasserstoff.

0,730 Grm. Substanz gaben:
0,502 Grm. Kohlensäure = 18,80 Kohlenstoff.
0,252 „ Wasser = 4,00 Wasserstoff.
0,500 Grm. Substanz gaben:
0,570 Grm. Chlorsilber = 28,30 Chlor.
0,523 Grm. Substanz gaben:
0,583 Grm. Chlorsilber = 28,25 Chlor.

oder:

1 At. Zinn	59	48,35		
4 At. Kohlenstoff	24	19,43	18,60	18,80
5 At. Wasserstoff	5	4,06	4,80	4,00
1 At. Chlor	35,5	28,86	28,30	28,25
	123,5	100,00		

Metylenstannäthyl: Sn_2Ae_2.

Die Jodverbindung dieses Radicales scheidet sich zuerst aus, wenn die weingeistige Lösung der gemengten Jodsalze der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Auf gleiche Weise erhielt ich auch zwei Mal die Chlorverbindung des Radicales. Das Radical selbst konnte ich nicht auffinden. Die Procentzusammensetzung des Radicales ist die gleiche, wie die des Stannäthyls. Das Atomgewicht = 176.

Metylenstannäthyloxyd: $(Sn_2Ae_2)O$. Wird durch Ammoniak aus seinen Verbindungen gefällt und gleicht ganz dem Stannäthyloxyd.

Jodmetylenstannäthyl: (Sn_2Ae_2) Jd. Ein in Weingeist schwer lösliches Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung oben angegeben wurde.

Chlormetylenstannäthyl: (Sn_2Ae_2) Chl. Diese Verbindung ist in Weingeist schwer löslich und scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung in glänzend weissen Blättchen aus. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

0,530 Grm. Substanz gaben:
0,430 Grm. Kohlensäure = 22,14 Kohlenstoff.
0,241 „ Wasser = 4,86 Wasserstoff.
0,842 Grm. Substanz gaben:
0,688 Grm. Kohlensäure = 22,25 Kohlenstoff.
0,341 „ Wasser = 5,00 Wasserstoff.

0,329 Grm. Substanz gaben:
0,266 Grm. Kohlensäure = 22,20 Kohlenstoff.
0,150 „ Wasser = 5,02 Wasserstoff.
0,426 Grm. Substanz gaben:
0,294 Grm. Chlorsilber = 17,06 Chlor.
0,532 Grm. Substanz gaben:
0,363 Grm. Chlorsilber = 16,84 Chlor.

oder:

2 At. Zinn	118	55,79				
8 At. Kohlenstoff	48	22,69	22,14	22,25	22,20	
10 At. Wasserstoff	10	4,74	4,86	5,00	5,02	
1 At. Chlor	35,5	16,78	17,06	16,84	16,84	
	211,5	100,00				

Elaylstannäthyl: St_4Ae_4.

Wie sich aus der Untersuchung der Radicale ergeben, finden sich in der kalten weingeistigen Lösung, aus welcher sich das Stannäthyl und Acetstannäthyl grösstentheils ausgeschieden, noch Radicale vor, welche durch Wasserzusatz aus derselben gefällt, und welche in dem Verhältniss kohlenstoffreicher werden, als die Fällung später erfolgt. So wurden aus derselben nach und nach 5 Portionen ausgefällt, von denen die erste 27,45, die zweite 28,08, die dritte 30,90 und die vierte und fünfte zwischen 34,72 und 34,42 p. C. Kohlenstoff enthielten. Die letzten Portionen hinterliessen, nachdem die Radicale in Jodverbindungen übergeführt waren, nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung ölige Flüssigkeiten, aus welchen sich nach längerm Stehen Krystalle von Jodelaylstannäthyl ausschieden. Das Radical dieser Verbindung macht den wesentlichen Theil der dritten Portion aus. Dieser Theil ist vollkommen farblos, ölig, und besitzt ein spec. Gewicht von 1,410. Die procentische Zusammensetzung des Elaylstannäthyls ist die gleiche wie die des Stannäthyls und sein Atomgewicht = 352.

Elaylstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_4)O$. Dieses Oxyd erscheint, wie das Stannäthyloxyd, als ein schneeweisses, amorphes Pulver, welches aus seinen Verbindungen durch Ammoniak in Gestalt eines flockigen Niederschlages gefällt wird. Auch von reinem Kali wird es gefällt, löst sich aber in einem geringen Ueberschuss desselben wieder auf. In Wasser ist es ganz unlöslich, löst sich dagegen in geringer Menge in kochendem Weingeist

und reichlicher in Aether, scheidet sich aber aus den Lösungen wieder als amorphes Pulver aus. Mit den Säuren bildet es farblose in Weingeist und in Aether lösliche Salze, welche durch einen grossen Wasserzusatz aus der weingeistigen Lösung gefällt werden, wodurch sie sich wesentlich von den Stannäthyloxydsalzen unterscheiden. Die Salze fühlen sich in trockenem Zustande fettig, campherartig an und besitzen einen schwachen eigenthümlichen Geruch. Das Oxyd besteht aus:

4 At.	Zinn	236	65,55
16 At.	Kohlenstoff	196	26,66
20 At.	Wasserstoff	20	5,55
1 At.	Sauerstoff	8	2,24
		360	100,00

Salpetersaures Elaylstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_4)O,NO_5$. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Gemenge der Radicale, welche durch Wasser aus der kalten weingeistigen Lösung gefällt werden, besonders die letzten Portionen, in einem Gemische von Weingeist und Aether löst, die gelösten Radicale genau durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, und die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet. In dem öligen Rückstand bilden sich nach einiger Zeit Krystalle. Dieselben werden ausgepresst, und dann mit Aether behandelt, welcher einen Theil ungelöst lässt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das salpetersaure Elaylstannäthyloxyd, jedoch sind nur die letzten Theile, welche sich ausscheiden, die ganz reine Verbindung. Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate. (Die Bestimmung der Salpetersäure geschah durch kohlensauren Baryt, mit welchem die weingeistige Lösung des Salzes digerirt wurde, auf die schon angegebene Weise.)

0,815 Grm. Substanz gaben:

0,420 Grm. Kohlensäure = 22,20 Kohlenstoff.

0,240 „ Wasser = 5,20 Wasserstoff.

0,432 Grm. Substanz gaben:

0,126 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,43 Salpetersäure.

oder:

4 At.	Zinn	236	57,01	
16 At.	Kohlenstoff	96	23,14	22,23
20 At.	Wasserstoff	20	4,83	5,02
1 At.	Sauerstoff	8	1,98	
1 At.	Salpetersäure	54	13,04	13,43
		404	100,00	

Jodelaylstannäthyl: $(Sn_4Ae_4)Jd$. Diese schöne Verbindung krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln; manchmal erhält man sie auch in schuppigen und in nadelförmigen Krystallen, welche sich fettig anfühlen und leicht zerreiben lassen. In Wasser ist die Verbindung ganz unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und namentlich in Aether. Die Darstellung des Salzes und die Analyse desselben sind oben angegeben.

Bromelaylstannäthyl: $(Sn_4Ae_4)Br$. Die Verbindung, welche in den Eigenschaften mit der vorigen übereinkommt, wird erhalten, wenn das gemengte Radical (s. die salpetersaure Verbindung) in der weingeist-ätherischen Lösung mit Brom gesättigt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In dem öligen Rückstande bilden sich Krystalle, welche ausgepresst und dann aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt werden. Die Krystalle, welche sich zuletzt ausscheiden sind die Verbindung, die aber nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten werden.

0,678 Grm. Substanz gaben:
0,530 Grm. Kohlensäure = 21,40 Kohlenstoff.
0,278 „ Wasser = 4,56 Wasserstoff.

0,585 Grm. Substanz gaben:
0,476 Grm. Kohlensäure = 22,22 Kohlenstoff.
0,255 „ Wasser = 4,78 Wasserstoff.

0,185 Grm. Substanz gaben:
0,150 Grm. Kohlensäure = 22,17 Kohlenstoff.

0,547 Grm. Substanz gaben:
0,231 Grm. Bromsilber = 18,08 Brom.

oder:

4 At.	Zinn	236	52,57			
16 At.	Kohlenstoff	96	22,27	21,40	22,22	22,17
20 At.	Wasserstoff	20	4,63	4,56	4,78	
1 At.	Brom	80	18,53	18,08	18,08	18,28
		432	100,00			

Chlorelaylstannäthyl: $(Sn_4Ae_4)Chl$. Diese Verbindung krystallisirt zuletzt heraus, wenn das Gemenge der Oxyde in Weingeist und Salzsäure gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In den Eigenschaften kommt sie mit den vorigen Verbindungen überein. Sie besteht aus:

4 At. Zinn	236	61,18
16 At. Kohlenstoff	96	24,76
20 At Wasserstoff	20	5,16
1 At. Chlor	35,5	8,90
	387,5	100,00

Acetstannäthyl: Sn_4Ae_3.

Dieses Radical scheidet sich, gemengt mit Stannäthyl, beim Erkalten der weingeistigen Lösung aus, nachdem der Aether abdestillirt ist (m. s. oben die Untersuchung der Radicale), und ist der wesentliche Theil des Radicalgemenges, welches zuerst durch Wasserzusatz aus der kalten weingeistigen Flüssigkeit gefällt wird. In seinem reinen Zustande konnte ich es nicht erhalten, es besitzt aber im Allgemeinen die Eigenschaften, welche oben angegeben wurden. Dasselbe besteht aus:

4 At. Zinn	236	70,00
12 At. Kohlenstoff	72	22,29
15 At. Wasserstoff	15	7,71
	323	100,00

Acetstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_4)O$. Dieses Oxyd wird, wie die bereits erwähnten Oxyde, aus der Jodverbindung durch Ammoniak als ein weisses, amorphes, in Kalilauge lösliches Pulver gefällt und steht in seinen Verhältnissen dem Elaylstannäthyloxyd am nächsten. Die Salze sind in Wasser kaum löslich, lösen sich aber in Weingeist und, wie das salpetersaure Salz, auch etwas in Aether. Das Oxyd besteht aus:

4 At. Zinn	236	68,28
12 At. Kohlenstoff	72	21,75
15 At. Wasserstoff	15	4,53
1 At. Sauerstoff	8	5,44
	331	100,00

Salpetersaures Acetstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_3)O, NO_5$. Man erhält dieses Salz gemeinschaftlich mit salpetersaurem Elaylstannäthyloxyd, wenn man die gemengten Radicale, welche durch Waschen aus der weingeistigen kalten Lösung gefällt werden, durch salpetersaures Silberoxyd in salpetersaure Salze überführt. Da es in Aether schwer löslich ist, so kann es durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus der ätherisch-weingeistigen Lösung, aus welcher es zuerst sich ausscheidet, jedoch nur schwierig, rein erhalten werden. Am besten stellt man es dar, wenn man die reine Jodverbindung, welche

ich einige Mal in grosser Menge erhielt, genau mit salpetersaurem Silberoxyd in der weingeistigen Lösung zersetzt. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden, ziemlich harten Krystallen, welche beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennen. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,584 Grm. Substanz gaben:

0,390 Grm. Kohlensäure = 18,32 Kohlenstoff.

0,245 „ Wasser = 4,67 Wasserstoff.

0,631 Grm. Substanz gaben:

0,180 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,67 Salpetersäure.

oder:

4 At. Zinn	236	61,30	
12 At. Kohlenstoff	72	18,70	18,32
15 At. Wasserstoff	15	3,89	4,67
1 At. Sauerstoff	8	2,09	
1 At. Salpetersäure	54	14,02	13,67
	385	100,00	

Jodacetstannäthyl: $(Sn_4Ae_3)Jd$. Diese Verbindung, die bereits schon mehrmals erwähnt wurde, krystallisirt aus der ätherischen Lösung gewöhnlich in ausgezeichnet schönen sternförmig gruppirten Nadeln, öfters aber auch, und namentlich aus der weingeistigen Lösung, in kleinen nadelförmigen Krystallen. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Weingeist und Aether, jedoch weniger leicht als das Jodelaylstannäthyl. Fast geruchlos. Die Analysen dieses Salzes sind oben angegeben. (Einige Mal erhielt ich auch sternförmig gruppirte Nadeln, welche wie Schnee aussahen, aber nur 24,4 und 23,9 p. C. Jod enthielten, also 4 p. C. weniger als das Jodacetstannäthyl.)

Bromacetstannäthyl: $(Sn_4Ae_3)Br$. Man erhält dieses Salz gemeinschaftlich mit Bromelaylstannäthyl, wenn die ätherische Lösung der gemengten Radicale, welche aus der kalten weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt werden, mit Brom gesättigt, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Das Salz scheidet sich dann zuerst in kleinen nadelförmigen Krystallen aus.

0,500 Grm. Substanz gaben:

0,241 Grm. Bromsilber = 20,50 Brom.

4 At. Zinn	236	58,56	
12 At. Kohlenstoff	72	17,86	
15 At. Wasserstoff	15	3,73	
1 At. Brom	80	19,85	20,50
	403	100,00	

Methstannäthyl: Sn_2Ae_3.

Dieses Radical ist, nebst dem Aethstannäthyl, das interessanteste der ganzen Gruppe. Die letzten Portionen, welche aus der kalten weingeistigen Lösung der gemengten Radicale durch Wasser gefällt werden, bestehen hauptsächlich aus Methstannäthyl und Aethstannäthyl. Dieses Gemenge ist vollkommen farblos und besitzt ein spec. Gewicht = 1,320. Diese Gemenge sind flüchtig und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den bereits Abgehandelten. Das Methstannäthyl besteht aus:

2 At. Zinn	118	56,83
12 At. Kohlenstoff	72	35,12
15 At. Wasserstoff	15	8,05
	205	100,00

Methstannäthyloxyd: $(Sn_2Ae_3)O$. Um die reine Basis zu erhalten, stellt man sich erst nach der früher umständlich angegebenen Methode das reine schwefelsaure Salz dar. Dasselbe wird in Weingeist gelöst, die Lösung mit Barytwasser vermischt und das Ganze auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von circa 80° zur Trockniss verdunstet. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Weingeist geschüttelt, hierauf wird filtrirt und die weingeistige Lösung der Basis bei möglichst abgehaltener Luft, am besten unter der Glocke über Schwefelsäure, verdunstet. Bei einer gewissen Concentration bilden sich schöne säulenförmige, durchsichtige Krystalle, welche das Hydrat der Basis darstellen. Diese Krystalle schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit und verflüchtigen sich nach und nach, jedoch nur sehr langsam, so dass man die weingeistige Lösung ohne merklichen Verlust der Basis auf dem Wasserbade verdunsten kann. Die Krystalle scheinen noch ausser Hydratwasser Krystallwasser zu enthalten. Wegen der Flüchtigkeit der Basis ist es mir nicht gelungen, ihr dasselbe durch Erhitzen zu entziehen. Schmilzt man die Krystalle auf dem Wasserbade und hält man über die geschmolzene Masse einen mit Salzsäure befeuchteten Stab, so bilden sich weisse Nebel. Unter der Glocke über

Schwefelsäure nimmt das Gewicht der Krystalle stets ab; sie verlieren ihre Durchsichtigkeit aber nicht, ohne Zweifel weil Basis und Wasser gemeinschaftlich verdunsten. Ueber gebranntem Kalk verlieren sie ein wenig an ihrer Durchsichtigkeit. Das Hydrat ist in Wasser schwer löslich, es löst sich aber ziemlich leicht selbst in wasserhaltigem Weingeist und auch in Aether. Nach der Analyse der Salze besteht das reine Oxyd aus:

2 At. Zinn	118	55,40
12 At. Kohlenstoff	72	34,27
15 At. Wasserstoff	15	7,04
1 At. Sauerstoff	8	3,29
	213	100,00

Die Zusammensetzung des Hydrates ist:

1 At. Methstannäthyloxyd	213	35,85
1 At. Wasser	9	4,15
	222	100,00

Das Methstannäthyloxyd schliesst sich in Beziehung der basischen Eigenschaften an die reinen alkalischen Basen an. Es scheidet das Ammoniak, die Bittererde, das Zinkoxyd, überhaupt alle Metalloxyde aus ihren Salzen. Stark geröthetes Lakmuspapier wird sogleich gebläut; sein Geschmack ist ätzend, penetrant, verbreitet sich im ganzen Schlunde und ist sehr lange anhaltend. An der Luft zieht die Basis schnell Kohlensäure an, welche ihr durch Aetzkalk wieder entzogen werden kann. Mit den Säuren bildet das Methstannäthyloxyd, mit Ausnahme der Salpetersäure, schön krystallisirbare Salze, welche sich sämmtlich in Weingeist und auch in Aether lösen.

Schwefelsaures Methstannäthyloxyd: $(Sn_2Ae_3)\,O,\,SO_3$. Dieses Salz krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in ausgezeichnet schönen, luftbeständigen, säulenförmigen Krystallen; sie besitzen keinen starken Geruch und reizen heftig zum Niesen. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, es löst sich aber leicht in Weingeist. Die Analysen dieses Salzes sind oben mitgetheilt.

Salpetersaures Methstannäthyloxyd: $(Sn_2Ae_3)O,NO_5$. Diese Verbindung kann direct und durch Zersetzung der Haloïdverbindungen mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden. Direct erhält man sie, wenn man zu der weingeistigen Lösung der Basis verdünnte Salpetersäure setzt, und die Mischung hierauf mit Aether und so viel Wasser schüttelt, dass sich die ätherische

Lösung des Salzes ausscheidet. Nach dem Verdunsten bleibt dieselbe in Gestalt einer syrupdicken Masse zurück, welche in der Kälte einen farblosen, durchsichtigen, firnissähnlichen Körper darstellt. Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich, und brennt ohne Verpuffung mit einer matten Luftentwicklung ab.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die weingeistige Lösung des Salzes mit Barytwasser vermischt und das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockniss abgedampft. Der Rückstand wurde mit ätherhaltigem Weingeist ausgezogen, das Ungelöste mit Wasser behandelt, in die wässerige Lösung Kohlensäure geleitet, hierauf filtrirt und der Baryt aus dem Filtrate durch Schwefelsäure gefällt.

0,528 Grm. Salz gaben;
0,320 Grm. schwefelsauren Baryt = 20,60 Salpetersäure.

Dasselbe besteht aus:

2 At. Zinn	118	44,18	
12 At. Kohlenstoff	72	26,93	
18 At. Wasserstoff	15	5,62	
1 At. Sauerstoff	8	3,05	
1 At. Salpetersäure	54	20,22	20,60

Jodsaures und bromsaures Methstannäthyloxyd. Setzt man zu der weingeistigen Lösung des Methstannäthyloxyds so lange Jod oder Brom, als noch deren Farbe verschwindet, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle aus, welche beim Erhitzen schwach verpuffen, und in der Lösung befindet sich Jod- oder Brommethstannäthyl.

Jodmethstannäthyl: $(Sn_2Ae_3)Jd$. Diese Verbindung, welche sich fast immer bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium gemeinschaftlich mit Jodäthstannäthyl bildet, erhält man nur rein, wenn die weingeistige Lösung des Oxydes mit wässeriger Jodwasserstoffsäure, Aether und so viel Wasser geschüttelt wird, dass sich die ätherische Lösung der Verbindung ausscheidet. Wird die ätherische Lösung verdunstet, so bleibt das Jodmethstannäthyl zurück und ist mit einer kleinen Schicht Wasser bedeckt. Das letztere wird entfernt und die Verbindung mit einigen Stückchen Chlorcalcium in Berührung gebracht, und nach einiger Zeit von demselben abgegossen. Das Jodmethstannäthyl erscheint als eine dünnflüssige, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit und besitzt einen durchdringenden Geruch

nach Senföl, welcher die Augen stark angreift und heftig zum Niesen reizt. Obgleich diese Verbindung erst bei 180 bis 200° siedet, so verflüchtigt sie sich doch nach längerer Zeit vollständig auf dem Wasserbade. Mit Weingeist und Aether mischt sich das Jodmethstannäthyl in allen Verhältnissen, Wasser löst es nur in geringer Menge, es löst sich aber leicht in wasserhaltigem Weingeist. Das spec. Gewicht ist = 1,850.

0,532 Grm. Substanz gaben:
0,430 Grm. Kohlensäure = 21,96 Kohlenstoff.
0,220 „ Wasser = 4,58 Wasserstoff.
0,512 Grm. Substanz gaben:
0,415 Grm. Kohlensäure = 22,06 Kohlenstoff.
0,215 „ Wasser = 4,68 Wasserstoff.
0,552 Grm. Substanz gaben:
0,442 Grm. Kohlensäure = 21,83 Kohlenstoff.
0,234 „ Wasser = 4,71 Wasserstoff.
0,600 Grm. Substanz gaben:
0,422 Grm. Jodsilber = 37,93 Jod.
0,258 Grm. Substanz gaben:
0,179 Grm. Jodsilber = 37,55 Jod.

oder:

2 At.	Zinn	118	35,44			
12 At.	Kohlenstoff	72	21,68	21,96	22,06	21,83
15 At.	Wasserstoff	15	4,26	4,58	4,68	4,71
1 At.	Jod	127	38,22	37,93	37,93	37,55
		332	100,00			

Brommethstannäthyl: $(Sn_2Ae_3)Br$. Diese Verbindung wird mit Anwendung der Bromwasserstoffsäure auf gleiche Weise gewonnen, wie die Jodverbindung. Auch kann man die weingeistige Lösung des Oxydes mit Brom sättigen, hierauf die Lösung mit Aether und Wasser schütteln und die ätherische Lösung verdunsten. Die Bromverbindung gleicht in den physikalischen Verhältnissen ganz dem Jodmethstannäthyl, ihr spec. Gewicht ist gleich 1,630.

0,470 Grm. Substanz gaben:
0,350 Grm. Bromsilber = 27,66 Brom.

2 At.	Zinn	118	41,44	
12 At.	Kohlenstoff	72	25,26	
15 At.	Wasserstoff	15	5,26	
1 At.	Brom	80	28,07	27,66
		285	100,00	

Chlormethstannäthyl: $(Sn_2Ae_3)Chl$. Diese Verbindung erhält man auf gleiche Weise wie das Jod- und Brommethstannäthyl. Setzt man zu der weingeistigen Lösung des schwefelsauren Salzes Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich augenblicklich Chlormethstannäthyl. Eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch noch die vorigen Haloïde an Intensität übertrifft. Sie ist die flüchtigste derselben, sie mischt sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Das spec. Gewicht ist 1,320.

0,578 Grm. Substanz gaben:
0,340 Grm. Chlorsilber = 14,55 Chlor.

demnach:

2 At.	Zinn	118	49,06	
12 At.	Kohlenstoff	72	30,00	
15 At.	Wasserstoff	15	6,18	
1 At.	Chlor	35,5	14,76	14,55
		240,5	100,00	

Aethstannäthyl: Sn_4Ae_5.

Ueber das Vorkommen und die Eigenschaften dieses Radicales vergleiche man das, was beim Methstannäthyl angegeben wurde. Das reine Aethstannäthyl besteht aus:

4 At.	Zinn	236	61,94
20 At.	Kohlenstoff	120	31,53
25 At.	Wasserstoff	25	6,53
		381	100,00

Aethstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_5)O$. Diese Basis wird aus dem reinen schwefelsauren Aethstannäthyloxyd (s. oben) auf gleiche Weise gewonnen, wie das Methstannäthyloxyd aus dem schwefelsauren Methstannäthyloxyd. Es krystallisirt als Hydrat aus der weingeistigen Lösung in warzenförmigen Drusen. In seinen Eigenschaften kommt es mit dem Methstannäthyloxyd überein; es ist eine sehr starke Basis, bläut rothes Lakmuspapier, schmeckt ätzend und scharf, scheidet Ammoniak und die Metalloxyde aus seinen Verbindungen, ist in Wasser schwer, aber leicht in Weingeist und in Aether löslich, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, giebt mit den Säuren krystallisirbare in Weingeist lösliche Salze etc. Jedoch scheint es in seinen basischen Eigenschaften dem Methstannäthyl etwas nachzustehen. Die reine Basis besteht aus:

4 At. Zinn	236	60,66
20 At. Kohlenstoff	120	30,84
25 At. Wasserstoff	24	6,42
1 At. Sauerstoff	8	2,08
	389	100,00

Das Hydrat, welches einige Zeit auf dem Wasserbade in flüssigem Zustande erhalten, aber nicht ganz frei von Kohlensäure war, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,536 Grm. Substanz gaben:

0,548 Grm. Kohlensäure = 28,00 Kohlenstoff.

0,310 „ Wasser = 6,41 Wasserstoff.

4 At. Zinn	236	56,42		
20 At. Kohlenstoff	120	30,26	28,00	
26 At. Wasserstoff	25	6,30		6,41
2 At. Sauerstoff	16	7,02		
	397	100,00		

oder:

1 At. Aethstannäthyloxyd	389	97,73
1 At. Wasser	9	2,27
	398	100,00

Schwefelsaures Aethstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_5)O, SO_3$. Die Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes sind oben mitgetheilt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallnadeln, welche an der Luft schnell ihre Durchsichtigkeit verlieren. In Wasser ist es kaum und in Weingeist schwerer löslich, als das entsprechende Methstannäthyloxydsalz.

Salpetersaures Aethstannäthyloxyd: $(Sn_4Ae_5)O, NO_5$. Man erhält diese Verbindung auf gleiche Weise wie das salpetersaure Methstannäthyloxyd, mit dem es auch in seinen Eigenschaften übereinkommt.

Jod- und bromsaures Aethstannäthyloxyd scheiden sich aus, wenn die weingeistige Lösung des Oxydes mit Jod oder Brom gesättigt wird.

Die *Haloïdverbindungen* des Aethstannäthyls unterscheiden sich von den Haloïden des Methstannäthyls fast nur dadurch, dass sie dickflüssig sind und ein geringeres spec. Gewicht besitzen. Im Geruch, im Verhalten zu Wasser, Weingeist und Aether kommen sie ganz mit dem letztern überein. Auch die Darstellung ist die gleiche; man schüttelt die weingeistige Lösung des Oxyds mit der entsprechenden Wasserstoffsäure, Aether und Wasser, verdunstet die ätherische Lösung auf dem Wasserbade und trocknet die Verbindungen über Chlorcalcium.

Jodäthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Jd. bildet sich gleichzeitig mit Jodmethstannäthyhl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium. Vollkommen farblose, dickölige Flüssigkeit von 1,724 spec. Gewicht. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,610 Grm. Substanz gaben:
0,532 Grm. Kohlensäure = 23,75 Kohlenstoff.
0,298 „ Wasser = 5,08 Wasserstoff.

0,537 Grm. Substanz gaben:
0,452 Grm. Kohlensäure = 22,92 Kohlenstoff.
0,254 „ Wasser = 5,21 Wasserstoff.

0,480 Grm. Substanz gaben:
0,228 Grm. Jodsilber = 25,62 Jod.

0,530 Grm. Substanz gaben:
0,260 Grm. Jodsilber = 26,43 Jod.

oder:

4 At. Zinn	236	46,46		
20 At. Kohlenstoff	120	23,62	23,75	22,92
25 At. Wasserstoff	25	4,90	5,08	5,21
1 At. Jod	127	25,02	25,62	26,43
	508	100,00		

Bromäthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Br. Weniger dickflüssig als die Jodverbindung von 1,48 spec. Gewicht.

0,530 Grm. Substanz gaben:
0,219 Grm. Bromsilber = 17,40 Brom.

Diese Verbindung besteht demnach aus:

4 At. Zinn	236	51,30	
20 At. Kohlenstoff	120	26,04	
25 At. Wasserstoff	25	5,28	
1 At. Brom	80	17,38	17,40
	461	100,00	

Chloräthstannäthyl: (Sn_4Ae_5)Chl. Gleicht ganz der Bromverbindung und besitzt ein spec. Gewicht = 1,30.

0,630 Grm. Substanz gaben:
0,210 Grm. Chlorsilber = 8,14 Chlor.

Die Verbindung ist demnach zusammengesetzt aus:

4 At. Zinn	236	56,66	
20 At. Kohlenstoff	120	28,38	
25 At. Wasserstoff	25	6,44	
1 At. Chlor	35,5	8,52	8,14
	416,5	100,00	

Bringt man in die Haloïdverbindungen Kalium oder Natrium, so werden sie augenblicklich reducirt; durch diese Zersetzung

ist ein Mittel gegeben, die reinen Radicale zu erhalten, auch habe ich mir auf diese Weise eine kleine Menge Methstannäthyl dargestellt. Wirkt das Metall nicht mehr ein, so entzieht man der Masse durch Aether das Radical und verdunstet die ätherische Lösung. Bei den festen Verbindungen möchte jedoch dieser Weg kein genügendes Resultat geben.

Ich schliesse die Abhandlung mit einigen allgemeinen Betrachtungen. Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass mit den Radicalen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium gleichzeitig, jedoch nicht immer, auch die Jodverbindungen derselben gebildet werden. Lässt man auf Antimonkalium Jodäthyl reagiren, so erhält man neben Stibäthyl: $StAe_3$ auch noch Jodstibäthylium: $StAe_4Jd$. Die Bildung des letztern erfolgt einfach, indem mit dem Stibäthyl noch 1 At. Jodäthyl sich vereinigt. Das Verhältniss beider Verbindungen ist das gleiche wie zwischen Ammoniak und Jodammonium. Die Beziehungen hingegen zwischen den Stannäthylen und ihren entsprechenden Jodverbindungen sind die nämlichen, wie die zwischen den Metallen und ihren correspondirenden Haloïden. Wie erklärt sich nun die gleichzeitige Bildung der Radicale und ihrer Jodverbindungen bei der wechselseitigen Reaction des Jodäthyls und des Zinnnatriums? Und in der That ist die Antwort auf diese Frage nicht so leicht zu geben. Wie Cahours gezeigt hat, erhält man Jodstannäthyl: (SnAe)Jd. nebst Jodzinn, wenn Jodäthyl mit Zinn in einer geschlossenen Röhre einer Temperatur von 180° ausgesetzt wird. Das Jodzinn kann sich allein nur auf Kosten des Jods im Jodäthyl bilden, es muss Aethyl frei werden, welches sich mit Zinn zu Zinnäthyl vereinigt. Nimmt man nun an, das Zinnäthyl reducire einen andern Theil Jodäthyl unter Bildung von Jodzinnäthyl, so muss, wie sich von selbst versteht, entweder Aethyl oder Zinnäthyl zum Vorschein kommen. Von einem Auftreten dieser Stoffe erwähnt aber Cahours nichts; ich bin jedoch überzeugt, dass neben dem Jodstannäthyl auch Stannäthyl gebildet wurde. Cahours hat nämlich nach stattgefundener Reaction die Masse mit Weingeist ausgezogen; in demselben ist aber das Stannäthyl unlöslich, er

bekam daher in der Lösung nur das Jodstannäthyl und das erstere blieb in dem Rückstande. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Zinnnatrium bildet sich, wie ich mich überzeugt habe, kein Jodzinn, und wie bereits schon bemerkt wurde, werden die Haloïde der Stannäthyle sogleich reducirt, wenn sie mit Kalium oder Natrium zusammengebracht werden. In Beziehung auf das gleichzeitige Auftreten der Radicale und ihrer entsprechenden Jodverbindungen bei der Reaction des Jodäthyls auf Zinnnatrium können 2 Erklärungen gegeben werden, die allerdings in ihren Endresultaten mit einander übereinkommen. Der einfachste Fall ist die Bildung von Stannäthyl: SnAe, und Jodstannäthyl: (SnAe)Jd. Nach der einen Ansicht entsteht bei der ersten Reaction Zinnäthyl und Jodnatrium: SnNa + AeJd = SnAe + NaJd. Das Stannäthyl wirkt nun auf einen zweiten Theil Jodäthyl ein, es entsteht Jodstannäthyl, während das frei gewordene Aethyl sich mit dem im Ueberschuss vorhandenen Zinn zu Stannäthyl vereinigt: SnAe + Sn + AeJd = (SnAe)Jd + SnAe. Ist aber das Natrium im Ueberschuss, so wirkt dieses allein reducirend auf das Jodäthyl, und in diesem Falle entsteht kein Jodstannäthyl. Auch kann man annehmen, dass bei einem Ueberschuss von Natrium das gebildete Jodstannäthyl wieder ganz oder theilweise reducirt werde. Die andere Erklärung ist: im ersten Momente der Einwirkung reagiren 2 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 1 At. Natrium unter Bildung von Stannäthyl, Jodstannäthyl und Jodnatrium. 2 AeJd + 2 Sn + Na = SnAe + (SnAe)Jd + NaJd. Im zweiten Momente wird das gebildete Jodstannäthyl entweder ganz oder theilweise durch noch vorhandenes Natrium reducirt. Wirkt Jodäthyl auf Zinn allein ein, so vertritt ein Theil des letztern die Stelle des Natriums, die Erklärung des Vorganges ist daher die gleiche. Reagiren auf 4 At. Zinn und 3 At. Natrium 4 At. Jodäthyl, so bilden sich 1 At. Jodelaylstannäthyl und 3 At. Jodnatrium: 4Sn + 3Na + 4AeJd = (Sn_4Ae_4)Jd + 3NaJd, und ebenso erhält man bei der Einwirkung von 3 At. Jodäthyl auf 2 At. Zinn und 2 At. Natrium 1 At. Jodmethstannäthyl und 2 At. Jodnatrium: 2Sn + 2Na + 3AeJd = (Sn_2Ae_3)Jd + 2NaJd. Ist nun noch Natrium zugegen, so wird den Jodverbindungen das Jod entzogen und so die reinen Radicale erhalten; so geben 2 At. Zinn 3 At. Natrium und 3 At. Jodäthyl 1 At. Sn_2Ae_3 und 3 At. NaJd. So erklärt

es sich auf eine sehr einfache Weise, dass nach der Zusammensetzung des Zinnnatriums, je nachdem das Jodäthyl im Ueberschuss einwirkt oder nicht, je nach der Heftigkeit der Einwirkung, die durch einen grössern oder geringern Zusatz von Sand modificirt werden kann, verschiedene Verbindungen gebildet werden können, und dass man bei Wiederholung der Operation, wenn die Verhältnisse abgeändert werden, oft ganz andere Resultate erhält. Bei meinen Untersuchungen habe ich einigemal Verbindungen erhalten, die ich nicht aufgenommen, weil ich die Bedingungen nicht kenne, unter welchen sie sich bildeten.

Wurtz hat, wie bekannt, zuerst gezeigt, dass der Wasserstoff im Ammoniak theilweise durch Aethyl substituirt werden kann, und aus den zahlreichen Untersuchungen von Hofmann hat sich ergeben, dass überhaupt die Radicale der Methyl- und Benzidgruppe die Fähigkeit besitzen, den Wasserstoff in demselben nicht nur theilweise, sondern auch ganz zu vertreten, und Verbindungen bilden, welche in allen Verhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen, ja in den basischen Eigenschaften dasselbe noch übertreffen. Ebenso wie der Wasserstoff durch die organischen Radicale kann auch der Stickstoff des Ammoniaks durch Arsen, Antimon und Wismuth ersetzt werden; so entsprechen dem Ammoniak NH_3 die Verbindungen AsH_3, StH_3, und ohne Zweifel auch ein Wismuthwasserstoff BiH_3, und correspondirend mit diesen Wasserstoffverbindungen sind Stibäthyl $StAe_3$, Stibmethyl $StMe_3$, Wismuthäthyl $BiAe_3$ etc. Wie das Ammoniak bilden sämmtliche Radicale dieser Gruppe mit 1 At. H, Me, Ae, etc. metallähnliche Körper, welche sich strenge an die alkalischen Metalle anschliessen und Verbindungen geben, begabt mit allen Charakteren der unorganischen Salze.

Vergleicht man mit den genannten Radicalen die beschriebenen Stannäthyle, so ergeben sich in jeder Beziehung abweichende Verhältnisse. Während das Stibmethyl $StMe_3$ erst durch Aufnahme von 1 At. Methyl zu einem metallischen Körper dem Stibmethylium wird, verhalten sich die Stannäthyle schon an und für sich wie Metalle. Das Methstannäthyl Sn_2Ae_3 vereinigt sich direct mit 1 At. Sauerstoff zu einer Basis, welche in den alkalischen Eigenschaften vollkommen dem Stibmethyliumoxyd entspricht, und während die Arsen-, Wismuth- und Antimonradicale nur 1 At. Metall enthalten, finden sich in den Stannäthylen

mehrere Atome Zinn vor. Dagegen correspondiren die letztern wohl bekannten aus Kohlen- und Wasserstoff zusammengesetzten organischen Radicalen. Substituirt man nämlich in den Stannäthylen die Aethylatome durch Wasserstoff und die Zinnatome durch Kohlenstoff, so ist

das	Metylenstannäthyl	Sn_2Ae_2	gleich dem	Metylen	C_2H_2,
„	Elaylstannäthyl	Sn_4Ae_4	„ „	Elayl	C_4H_4,
„	Acetstannäthyl	Sn_4Ae_3	„ „	Acetyl	C_4H_3,
„	Methstannäthyl	Sn_2Ae_3	„ „	Methyl	C_2H_3,
„	Aethstannäthyl	Sn_4Ae_5	„ „	Aethyl	C_4H_5,

und so gelangt man ungesucht zu dem Resultate, dass auf gleiche Weise wie der Stickstoff im Ammoniak und in den entsprechenden Verbindungen desselben mit Aethyl, Methyl etc. substituirt werden kann, durch Arsen, Antimon und Wismuth, der Kohlenstoff in den organischen Radicalen vertretbar ist durch Zinn (und wie ich in einer folgenden Abhandlung zeigen werde auch durch Blei), und zu dem weiteren Schlusse, dass auch aus Zinn und Wasserstoff bestehende Radicale darstellbar sein müssen, welche den Hydrocarbylen in gleicher Weise entsprechen, wie Antimon- oder Arsenwasserstoff dem Ammoniak. Bereits haben in dieser Richtung angestellte Versuche schon so viel ergeben, dass das Gesagte nicht bloss das Resultat der Speculation, sondern in der Wirklichkeit begründet ist, und ich hoffe die Belege hiefür in nicht zu langer Zeit geben zu können.

Substituirt man die mit dem Aethyl in den Stannäthylen verbundenen Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so ergeben sich Radicale, welche den Formeln: C_2Ae_2, C_4Ae_4, C_4Ae_3, C_2Ae_3 und C_4Ae_5 entsprechen, und welche zu dem Metylen C_2H_2, dem Elayl C_4H_4, dem Acetyl C_4H_3, dem Methyl C_2H_3 und dem Aethyl C_4H_5 in dem gleichen Verhältnisse stehen, wie das Aethylamin NAe_3 zu dem Ammoniak NH_3 oder das Stibäthyl $StAe_3$ zu dem Antimonwasserstoff StH_3. Wie bekannt zerfallen die Hydrocarbyle, je nach dem Verhältniss ihrer Kohlen- und Wasserstoffatome, in 2 Classen. Die der erstern, welche ich Hydroisocarbyle genannt habe, bilden eine aufsteigende Reihe, in welcher jedes folgende Glied C_2H_2 mehr enthält als das vorhergehende; so ist Methyl $= C_2H_3$ und Aethyl $= C_4H_5$, Formyl $= C_2H$ und Acetyl $= C_4H_3$. Der gleiche Unterschied findet auch statt zwischen Methstannäthyl $= Sn_2Ae_3$ und Aethstannäthyl $= Sn_4Ae_5$, ebenso

zwischen Metylenstannäthyl = Sn_2Ae_3 und Elaylstannäthyl = Sn_4Ae_4, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch Radicale darstellbar sind, welche den Formeln Sn_6Ae_7, Sn_8Ae_9, Sn_6Ae_5 etc. entsprechen. Die Radicale der 2ten Classe, die Hydropolycarbyle, unterscheiden sich von denen der erstern durch ein Plus von 2, 4, 6, 8 Kohlenstoffatomen. Schon in meiner Chemie der organischen Verbindungen habe ich angedeutet und in meinem Grundrisse der organischen Chemie bestimmter ausgesprochen, dass die Hydropolycarbyle als Verbindungen der Hydroisocarbyle mit Kohlenstoff zu betrachten seien. So habe ich angenommen, dass das Allyl C_6H_5 eine Verbindung sei von C_4H_5 oder Aethyl mit $C_2 = C_2$, C_4H_5 oder C_2Ae. Sehr wahrscheinlich haben die flüchtigen Oele, welche zu der Gruppe der Terebene gehören, und welche sich in vielen Beziehungen als Radicale verhalten, eine gleiche Zusammensetzung. Zieht man von der empirischen Formel des Citronenöls $C_{10}H_8$ zwei Atome Kohlenstoff ab, so bleibt $C_8H_8 = 2C_4H_4$, und setzt man für C_4H_4 das Zeichen El, so ist die rationelle Formel des Citronenöls C_2El_2, und die des Terpentinöls C_4El_4, entsprechend dem Metylenstannäthyl Sn_2Ae_2 und Elaylstannäthyl Sn_4Ae_4. Die grosse Zahl der aus gleich viel Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Verbindungen, welche aus C_6H_6, $C_{10}H_{10}$ zusammengesetzt sind, lassen sich auf ähnliche Formeln zurückführen; so ist $C_6H_6 = C_2$, $2C_2H_3 = C_2Me_2$; $C_{10}H_{10} = C_2$, $2C_4H_5 = C_2Ae_2$. Gelingt die Darstellung eines Kohlennatriums, so wird man durch Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe Radicale erhalten, welche den Stannäthylen correspondiren. Dass sich beim Auflösen von Gusseisen in verdünnten Säuren Kohlenwasserstoffe bilden, welche aus mehreren Atomen Kohlen- und Wasserstoff bestehen, ist eine schon längst bekannte Thatsache. So entstehen bei der trockenen Destillation ohne Zweifel zuerst einfache Radicale, wie Methyl, Elayl, Acetyl, welche sich dann mit Kohlenstoff zu Benzin, Tolin, Naphthalin, Kreosot und bei stickstoffhaltigen Substanzen mit Stickstoff zu Methylamin etc. vereinigen. Im Anfang dieser Abhandlung wurde eines Radicales erwähnt, welches aus Sn_6Ae_4 besteht, und welches ohne Zweifel durch Einwirkung von Jodelaylstannäthyl auf noch vorhandenes Zinnnatrium gebildet wurde: $Sn_2 + Na + (Sn_4Ae_4)Jd = Sn_6Ae_4 + NaJd$. Die Formel dieses Radicales ist dann Sn_2, (Sn_4Ae_4). Substituirt man die

Zinnatome durch Kohlenstoffatome, so erhält man C_2, (C_4Ae_4), eine Formel, in welcher die Kohlenstoffatome in 3 besonderen Gruppen erscheinen, deren Gesammtsumme 22 beträgt. Bezeichnet man C_4Ae_4 als Elaylcarboäthyl und setzt man das Zeichen X, so ist die Formel C_2X und entspricht dem Formyl C_2H.

So lassen sich scheinbar sehr complicirte Verhältnisse auf ganz einfache Ausdrücke zurückführen und sie finden eine ungezwungene Erklärung nach der Radicaltheorie, und zwar nach der Radicaltheorie in der ursprünglichen Gestalt, wie sie von Berzelius festgesetzt worden ist. So sind es im Ganzen nur wenige Radicale, gleichsam Grund- oder einfache Radicale, welche sich, gleich den Elementen, in denselben Atomverhältnissen wie der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff zu neuen Radicalen vereinigen, welche die gleiche Rolle abermals übernehmen können. Cahours betrachtet das Stannäthyl als Jodäthyl, in welchem Jod durch Zinn substituirt ist $= C_4 \overset{H_5}{Jd} = C_4 \overset{H_5}{Sn}$ und glaubt den Beweis für die Richtigkeit seiner Ansicht darin zu finden, dass beide, Jod und Zinn, in diesen Verbindungen nicht durch die gewöhnlichen Reagentien zu entdecken seien. Allerdings kann das Zinn auf diese Weise in den Stannäthylen nicht nachgewiesen werden; setzt man hingegen zu einer weingeistigen Lösung von Jodäthyl salpetersaures Silberoxyd, so fällt, unter Bildung von salpetersaurem Aethyloxyd, sogleich Jodsilber nieder, und ebenso wird das Jod momentan durch Chlor aus dem Jodäthyl ausgeschieden. Nach der Ansicht von Cahours muss das Methstannäthyl einem Radicale correspondiren $= C_{12}H_{17}$, in welchen 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Zinn substituirt sind $= C_{15} \overset{H_{15}}{Sn_2}$, oder eine Verbindung $= 2\left(C_4 \overset{H_4}{Sn}\right) + C_4H_5$ darstellen. Ob dieser Ausdruck einfacher ist und mehr der innern Zusammensetzung des Methstannäthyls entspricht, als die Formel Sn_2Ae_3, überlasse ich der Beurtheilung der Chemiker.

LXIV.

Ueber eine wahrscheinlich neue Bildungsweise der Fettsäure (*Acidum sebacicum*), und über die Constitution der Säuren der Gruppe: $(C_n H_{n-2}) + 8O$.

Von

Prof. Dr. ***Rud. Wagner*** in Nürnberg.

Die Fettsäure (Sebacylsäure, Brenzölsäure) ist bis jetzt nur neben Capron- und Caprylsäure (vielleicht auch Caprinsäure) unter den Producten der Destillation der Oelsäure und solcher Fette aufgefunden worden, welche Oelsäure enthalten. Ausserdem ist sie in der neuern Zeit durch Verseifen des Amides der Ricinusölsäure vermittelst Kali dargestellt worden. Die im Folgenden beschriebene, wahrscheinliche Bildungsweise ist vielleicht geeignet,*) auf die Constitution der Fettsäure einiges Licht zu werfen.

Die Fettsäure gehört bekanntlich nach Gerhardt zu der Reihe homologer Säuren, welche nach der Formel

$$(CnHn-_2) + 8O$$

zusammengesetzt sind, zu welchen auch Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure gehören. Diese Gruppe ist mit Recht *Bernsteinsäuregruppe* genannt worden.

Dessaignes**) erhielt durch Behandeln der Buttersäure mit Salpetersäure Bernsteinsäure:

$$\underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure.}} + 6O = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure.}} + 2HO,$$

Da wir C_8 der Buttersäure in der Bernsteinsäure wiederfinden, so musste nach der Analogie zu schliessen die mit der Buttersäure homologe Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$, die mit der Bernsteinsäure homologe Fettsäure $C_{20}H_{18}O_8$***) liefern, welche zu

*) Dies. Journ. LIV, p. 47.

**) Dies. Journ. LIII, p. 276.

***) Die Richtigkeit dieser Formel ist von Neuem von Bouis (dies. Journ. LIV, p. 47) nachgewiesen worden.

der Caprinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Adipinsäure zu der Capronsäure, die Pimelinsäure zu der Oenanthsäure und die Korksäure zur Caprylsäure.

Um zu erfahren, inwieweit diese Voraussetzung richtig sei, suchte ich Caprinsäure in Fettsäure überzuführen. Als erste Substanz wendete ich nicht sowohl Caprinsäure, als vielmehr das Aldehyd der Caprinsäure, das Rautenöl an.*)

Ich übergoss gewöhnliches Rautenöl, ohne es vorher von dem Kohlenwasserstoffe zu befreien, in einer Retorte mit der drei- bis vierfachen Menge verdünnter Salpetersäure und erhitzte das Gemisch über gelindem Feuer bis zum beginnenden Sieden. Das Sieden wurde mehrere Tage lang fortgesetzt, und die übergehende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit in die Retorte zurückgegossen, bisweilen auch etwas Salpetersäure nachgefüllt. Die Einwirkung der Säure auf das Rautenöl wurde dergestalt regulirt, dass sich im Halse nur wenig röthliche Dämpfe zeigten. Nachdem das Erhitzen einige Tage lang fortgesetzt worden war, fanden sich in der Retorte zwei Flüssigkeitsschichten, die obere bräunliche bestand aus oxydirtem und theilweise aus noch unverändertem Oele; aus der unteren gelblichen, salpetersauren Schicht hatten sich weisse Flocken in reichlicher Menge abgesetzt. Die beiden Flüssigkeiten wurden vermittelst einer Pipette getrennt, und die untere im Wasserbade bis auf ein geringes Volumen abgedampft. Der während des Abdampfens wahrzunehmende Geruch erinnerte an die höheren Glieder der Reihe der flüchtigen Fettsäuren. Die weingeistige Lösung der oberen Schicht zeigte nach einigen Tagen den characteristischen Geruch des *pelargonsauren Aethyloxydes.***) Der Abdampfungsrückstand der unteren Schicht erschien nach dem Erkalten als eine fettähnliche weisse Masse; sie wurde mehremals in siedendem Wasser gelöst. Die aus der wässerigen Lösung abgeschiedene, gereinigte Substanz hatte, nachdem sie zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet worden war, folgende Eigenschaften.

Sie erschien in weissen Blättchen, schmolz bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Platinblech und sublimirte bei stärkerem

---

*) D. Journ. XLV, p. 327; XLVI, p. 155 und LII, p. 48.

**) Delffs zeigte, dass der sogenannte Oenanthäther pelargonsaures Aethyloxyd sei.

Erhitzen; die Dämpfe reizten zum Husten. Sie löste sich wenig in kaltem Wasser, die Lösung reagirte sauer. Der geringen, mir zu Gebote stehenden Menge wegen konnte ich diese Substanz nicht vollkommen reinigen und sie von einem Nitroproducte befreien.

Ich löste meine Substanz in Weingeist und fällte die weingeistige Lösung mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Der entstandene weisse flockige Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und in dem so erhaltenen Bleioxydsalze der Bleigehalt auf gewöhnliche Weise bestimmt.

1,725 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,946 Grm., entsprechend 54,84 p. C. Bleioxyd.

Das fettsaure Bleioxyd:

$$C_{20}H_{16}O_6, 2PbO$$

verlangt 55,02 p. C. Bleioxyd.

Eine Elementaranalyse konnte ich nicht ausführen, da alles Material bei der Bestimmung des Bleioxydes im Bleisalze verbraucht worden war. Obgleich es nun den Anschein hat, als ob die durch Behandeln des Rautenöls mit Salpetersäure erhaltene Säure Fettsäure sei, so fehlen doch noch bestätigende Versuche. Es würde deshalb sehr wünschenswerth sein, wenn ein anderer Chemiker meine Versuche wiederholte und durch Anwendung grösserer Mengen Rautenöl (ich wendete ungefähr 100 Grm. an) das zur vollständigen Untersuchung nothwendige Material beschaffte.

Die Bildung der Fettsäure aus dem Rautenöl würde sich auf folgende Weise ausdrücken lassen:

I. $\underbrace{C_{20}H_{20}O_2}_{\text{Rautenöl.}} + 8\,O = \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Fettsäure.}} + 2HO.$

II. a) $\underbrace{C_{20}H_{20}O_2}_{\text{Rautenöl.}} + 2\,O = \underbrace{C_{20}H_{20}O_4}_{\text{Caprinsäure.}}$

b) $\underbrace{C_{20}H_{20}O_4}_{\text{Caprinsäure.}} + 6\,O = \underbrace{C_{20}H_{18}O_8}_{\text{Fettsäure.}} + 2HO.$

Als Nebenproduct treten auf Pelargonsäure und vermuthlich auch etwas Korksäure. Auf gleiche Weise kann man durch ähnliche Behandlung aus der Valeriansäure Lipinsäure (Pyroweinsäure), aus der Capronsäure Adipinsäure, aus der Caprylsäure Korksäure und aus der Oenanthylsäure Pimelinsäure erhalten.

Nach den neuesten Versuchen von Dessaignes*) bildet sich durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure eine in schönen rhombischen Säulen krystallisirende Säure; nach Dessaignes ist diese entweder $C_{10}H_9(NO_4)O_4$ = Nitrovaleriansäure, oder $C_{10}H_7(NO_4)O_4$ = Nitroangelicasäure. Mir scheint es weit angemessener, anzunehmen, dass diese Säure von der Lipinsäure $C_{10}H_8O_8$ derivire.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass ein Zusammenhang zwischen den beiden homologen Reihen:

$$(2CnHn) + 4O \text{ und } (2CnHn-_2) + 8O$$

nicht zu verkennen ist. Der Zusammenhang tritt aber dadurch noch deutlicher hervor, dass es Gerhardt gelungen ist, mehrere Glieder der Gruppe $(2CnHn-_2) + 8O$ durch Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat in Säuren von der Formel $(2CnHn) + 4O$ umzuwandeln.

Nachstehende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen den Gliedern beider Gruppen:

A.

Durch Behandeln mit Salpetersäure entsteht aus:

Buttersäure	$C_8H_8O_4$,	Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$,
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$,	Lipinsäure	$C_{10}H_8O_8$,
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$,	Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$,
Oenanthsäure	$C_{14}H_{14}O_4$,	Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$,
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$,	Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$,
Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$,	Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$.

B.

Durch Behandeln mit Kalihydrat entsteht aus:

Bernsteinsäure	$C_8H_6O_8$	Propionsäure	$C_6H_6O_4$,
Lipinsäure	$C_{10}H_8O_8$	Buttersäure	$C_8H_8O_4$,
Adipinsäure	$C_{12}H_{10}O_8$	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$,
Pimelinsäure	$C_{14}H_{12}O_8$	Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$,
Korksäure	$C_{16}H_{14}O_8$	Oenanthylsäure	$C_{14}H_{14}O_4$,
Fettsäure	$C_{20}H_{18}O_8$	Pelargonsäure	$C_{18}H_{18}O_4$.

Die Oxalsäure giebt beim Behandeln mit schmelzendem Kalihydrat Ameisensäure (Pelouze und Millon), mithin das erste Glied einer Reihe von Säuren, die sich aus den Säuren

*) D. Journ. LIV, p. 60.

der Bernsteinsäuregruppe beim Behandeln mit Kali erzeugen. Es ist diess also ein neuer Grund, die Oxalsäure mit Gerhardt zu den zweibasischen Säuren zu rechnen, und als das erste Glied der Säuren der Bernsteinsäuregruppe zu betrachten, denn ist:

Bernsteinsäure $= C_8H_6O_8$, so ist Oxalsäure $C_4H_2O_8 = 2(C_2O_3, HO)$.

Letztere würde dann bei geeigneter Behandlung mit Salpetersäure Essigsäure geben.

In der Bernsteinsäuregruppe fehlte bis jetzt das zwischen der Oxalsäure und der Bernsteinsäure liegende Glied mit der Formel $C_6H_4O_8$, so wie das zwischen der Korksäure und der Fettsäure liegende, mit der Formel $C_{18}H_{16}O_8$. Was das Erste dieser beiden Glieder anbelangt, so existirt schon seit dem Jahre 1845 eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_4O_8$, welche der Aufmerksamkeit des grössten Theiles der deutschen Chemiker entgangen zu sein scheint, da nirgends in einem Journal dieser Säure Erwähnung geschieht. Diese Säure ist die von Barral*) in den Tabaksblättern entdeckte *Nicotianasäure (acide nicotique)* die sich zur Propionsäure verhält, wie die Oxalsäure zur Essigsäure. Nach Barral liefert sie bei der trocknen Destillation Kohlensäure und Essigsäure; nach der Gerhardt'schen Ansicht würde diese Säure beim Behandeln mit Kalihydrat die nämlichen Körper liefern. Es scheint also, als ob die *Nicotianasäure*, nach Barral eine zweibasische Säure $= C_6H_2O_6, 2HO$ in der That homolog sei mit den Gliedern der Bernsteinsäuregruppe. Was die zweite der in der Gruppe fehlenden Säuren betrifft, so ist die Möglichkeit gegeben, sie durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure auf Pelargonsäure darzustellen.

Nimmt man die Oxalsäure als erstes Glied der Bernsteinsäuregruppe an, so lassen sich die Glieder derselben betrachten als Oxalsäure (zweibasische), in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent der Radicale der Alkohole ersetzt worden ist.

---

*) *Compt. rend. XXI, p.* 137.

LXV.

Ueber die Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd.

Von

Professor Dr. ***Rud. Wagner.***

Bekanntlich glaubte man bis in die neueste Zeit, dass in den Quittenschalen oenanthyligsaures Aethyloxyd enthalten sei. Neue Untersuchungen lassen aber vermuthen, dass das riechende Princip der Quitten von dem Aether der Pelargonsäure herrühre. Bei meiner letzten Untersuchung über die Einwirkung der Salpetersäure auf Rautenöl fand ich, dass sich ausser Fettsäure auch die schon von Gerhardt beobachtete Pelargonsäure bildet. Diese Bildungsweise lässt sich vortheilhaft zur Darstellung von rohem pelargonsauren Aethyloxyd benutzen, das seines höchst angenehmen Geruchs wegen, ebenso wie die von Döbereiner, Hofmann und Fehling dargestellten Fruchtessenzen in der Parfümerie Anwendung finden wird. Zur Darstellung dieser Flüssigkeit, welche man mit dem Namen *Quittenessenz* bezeichnen könnte, behandelt man Rautenöl mit der doppelten Menge sehr verdünnter Salpetersäure, und erhitzt das Gemisch bis zum beginnenden Sieden. Nach längerer Zeit bemerkt man in der Flüssigkeit zwei Schichten, eine obere bräunliche, und eine untere, die aus Oxydationsprodukten des Rautenöls und überschüssiger Salpetersäure besteht. Die untere wird im Chlorzinkbade vom grössten Theil der Salpetersäure durch Abdampfen befreit. Die häufig in der sauren Flüssigkeit befindlichen weissen Flocken (wahrscheinlich Fettsäure) werden durch Abfiltriren geschieden. Die saure Flüssigkeit wird mit Weingeist gemischt und länger bei gelinder Wärme digerirt, wodurch sich eine höchst angenehm quittenartig riechende Flüssigkeit bildet, die durch Destillation gereinigt wird. Noch vortheilhafter dürfte die Darstellung der weingeistigen Lösung des Pelargonäthers aus der Oelsäure (nach Gottlieb's Verfahren) auszuführen sein.

LXVI.

Ueber die Formel der Moringerbsäure.

Von

Prof. Dr. ***Rud. Wagner*** in Nürnberg.

Herr August Laurent hat in einer Abhandlung: „Ueber die Gerbsäuren und Glucosamide"*) die Strecker'sche Formel für die Eichengerbsäure adoptirt, und von dieser Formel und der Hypothese ausgehend, dass alle Gerbsäuren eine analoge Zusammensetzung haben, alle Formeln der bis jetzt analysirten Gerbsäuren verändert. Der im Jahre 1850 von mir entdeckten Moringerbsäure giebt Laurent die Formel $C_{44}H_{22}O_{26}$. Er behauptet ferner, dass mit Ausnahme einer einzigen Formel (geschmolzene Katechugerbsäure) alle von ihm aufgestellten Formeln eben so gut und sogar noch besser mit der Erfahrung, als die bis jetzt angenommenen, übereinstimmen. Es liegt mir nicht ob, zu entscheiden, inwieweit diese Behauptung hinsichtlich der von Laurent aufgestellten Formeln in Vergleich zu den Resultaten der Analysen der fraglichen Körper richtig ist. Ich erlaube mir nur der Richtigkeit dieser Behauptung bezüglich der Laurent'schen Formel der Moringerbsäure zu widersprechen. Ich erhielt als Resultat von fünf Analysen, die ich für zuverlässig halte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	55,55	55,16	55,18	54,94	55,00
H	4,53	4,58	4,50	4,26	4,19
O	—	—	—	—	—

In Folge dieser Analysen gab ich der Moringerbsäure die Formel: $C_{18}H_8O_{10}$.

Meine Formel erfordert:		Laurent's Formel erfordert:	
18 C	55,102	44 C	53,44
8 H	4,081	22 H	4,45
10 O	40,817	26 O	42,11
	100,000		100,00

*) D. Journ. Bd. LVII, p. 171.

Ich behaupte keineswegs, dass die von mir aufgestellte Formel unerschütterlich sei, so lange als man aber keine bessere, durch Analysen documentirte Formel an ihre Stelle setzen kann, so lange wird wohl derjenigen der Vorzug gegeben werden müssen, welche am meisten mit den Resultaten der Analysen übereinstimmt.

Vom theoretischen Standpunkte aus möchte gegen die Formeln der Gerbsäuren mit 40C und 44C einzuwenden sein, dass aus allen bis jetzt angestellten Analysen der Salze der Gerbsäuren hervorgeht, dass 18C drei Aequivalente RO zur Sättigung bedürfen. Die Strecker'sche und die Laurent'schen Formeln entsprechen aber Säuren, die mindestens 6 Aequivalente Base zur Bildung eines Salzes brauchen würden, also *sechs- bis acht-basischen* Säuren. Warum Laurent die Moringerbsäure zu den Glucosamiden rechnet, ist durch keinen Versuch gerechtfertigt, der die Präexistenz des Zuckers in dieser Säure darthäte. Es ist mir nicht gelungen, in einer mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Moringerbsäurelösung Zucker nachzuweisen. Würde aber auch die Gegenwart des Zuckers nachgewiesen, so ist immer erst die Vermuthung auszusprechen, dass die Moringerbsäure eine gepaarte Substanz sei, aus welcher einer der Componenten durch verdünnte Schwefelsäure in Krümelzucker übergeführt werde.*) Die Ansicht, dass die Gerbsäure mit Kohlenhydrat gepaarte Gallussäure sei, ist übrigens keine neue. Mulder sprach schon 1847 aus, dass die Gerbsäure eine mit Gummi gepaarte Gallussäure sei.**)

---

*) Vergl. A. und W. Knop: „Ueber die Gerbsäuren" dies. Journ. LVI, p. 334.

**) *Scheikund. Onderzoek. IV, p.* 639.

LXVII.

Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom.

Von

Dr. ***Alexander Müller*** in Chemnitz.

I.

In der Absicht, für Aufstellung einer rationellen Formel des Harnstoffs sichere Grundlagen zu gewinnen, unterwarf ich neben andern Zersetzungen den Harnstoff der Einwirkung des galvanischen Stromes. Wenn die Elemente in ihm einfach durch electrischen Gegensatz verbunden waren, durfte ich vermittelst der Electricität eine einfache Lösung der Frage erwarten — allein die Wirklichkeit entsprach nicht meinen Hoffnungen; theils wird der Harnstoff in rein wässriger Lösung, mit der ich zunächst arbeiten musste, äusserst wenig afficirt, theils sind die Produkte sehr complicirter Natur. Noch sind die Ergebnisse wenig sicher gestellt, weniger noch aufgehellt, nichtsdestoweniger theile ich sie mit, um diejenigen Chemiker, denen bedeutendere electrometorische Kräfte zu Gebote stehen, darauf aufmerksam zu machen.

Der Harnstoff, welcher zu nachbeschriebenen Zersetzungen diente, war zum Theil aus Harn, zum Theil aus Blutlaugensalz nach Liebig's Vorschrift gewonnen und durch wiederholte Krystallisation aus starkem Weingeist gereinigt worden. Den galvanischen Strom erhielt ich meist von 4 — 6 Grove'schen oder Bunsen'schen mittelgrossen Elementen; als Zersetzungs-Zellen benutzte ich theils Thoncylinder, theils mit thierischer Blase oder Leinwand und eingelegtem Papier verschlossene Glasröhren, welche in weiteres Glasgefäss eingesetzt wurden, — Platindrähte dienten als Electroden. Bei schwacher Gasentwickelung war alsbald am positiven Pol eine stark saure, am negativen eine stark alkalische Reaction zu bemerken, — diese Stoffe zu isoliren war die erste Aufgabe.

Nach mehrwöchentlicher Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom positiven Pol, da sie mit keinem Reagens eine Fällung bewirkte, mit Barytwasser neutralisirt, zur Trockne verdampft, der

Rückstand mit Weingeist ausgezogen. In der Lösung war nur Harnstoff ohne irgendwelchen Barytgehalt, ungelöst aber blieb ein farbloses krystallinisches Barytsalz.

Auf Platinblech erhitzt schmolz es ohne Schwärzung oder Verbreitung eines brenzlichen Geruchs.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwickelte es ein stark saures, scharf riechendes Gas.

In Wasser löste es sich leicht; die Lösung gab mit Indigotinctur und Eisenvitriol die Salpetersäurereactionen. Die langsam verdunstete Lösung hinterliess Krystalle, welche wohlausgebildete Octaeder oder Octaedersegmente waren, zum Theil wie es schien mit Eckenabstumpfung vom Würfel und Kantenabstumpfung vom Rhombendodekaeder.

Weingeist hatte also salpetersauren Baryt ungelöst gelassen und die Flüssigkeit am positiven Pol enthielt *Salpetersäure*.

Die Flüssigkeit am negativen Pol verhielt sich wie eine verdünnte Ammoniaklösung; darüber gehaltenes rothes Lakmuspapier bläute sich; ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugte weisse Nebel; der Geruch war ammoniakalisch mit geringer Beimengung eines an verdünnte Blausäure erinnernden Geruchs.

Metallsalze wurden gefällt oder im Ueberschuss wieder gelöst wie von Ammoniakflüssigkeit; salpetersaures Silberoxyd dagegen gab nach längerem Stehen oder sogleich beim Erhitzen einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber, während die darüber stehende Flüssigkeit im durchfallenden Licht die gewöhnlich bei Silberreduction bemerkbare violette Färbung von fein zertheiltem Metall annahm.

Mit salpetersäurehaltigem Platinchlorid entstand in den ersten Stadien der Zersetzung auch auf Weingeistzusatz kein Niederschlag; zuletzt schied sich ein wenig Pulver aus, das für Platinsalmiak zu halten war. Nachdem die mit Platinchlorid versetzte Lösung unter der Luftpumpe verdampft, und der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen war, hinterblieb ein dottergelbes Pulver, das unter dem Mikroskop fast farblose Platinsalmiakoctaeder, gemengt mit röthlich-gelben undeutlich ausgebildeten Krystallen erkennen liess.

Eine Platinbestimmung dieses Pulvers bestätigte, dass es kein reiner Platinsalmiak war, was auch aus Folgendem erhellt.

Mit kaltem Wasser übergossen gab es eine goldgelbe Lösung, die unter Zurücklassung eines gelben Pulvers von Platinsalmiak beim Erhitzen dunkler wurde. Nachdem die Lösung erkaltet war, goss ich sie von dem Pulver und den wenigen an der Glaswandung des Gefässes entstandenen gelben Octaederchen ab, verdampfte unter der Luftpumpe und gewann goldgelbe Blättchen mit Octaederbegränzung; an der Luft wurden sie feucht; bei 100° getrocknet und geglüht hinterliessen

0,0910 Grm.

0,0380 Grm. Platin = 41,7 p. C.

Eine geringe Menge der vom Chlorplatin getrennten Substanz löste sich leicht in absolutem Weingeist und hinterliess beim Verdunsten theils eine krystallinische Efflorescenz, theils Blättchen, an denen ebenfalls Octaederbegränzungen bemerkbar waren.

Wenn man dieser mikrochemischen Analyse, die indess mit guten Instrumenten und möglichster Vorsicht ausgeführt worden ist, einiges Zutrauen schenken will, so ist die untersuchte Substanz für *Methylamin* zu halten; $C_2H_6Cl + PtCl_2$ verlangt 41,61 p. C. Platin und die sonstigen Eigenschaften scheinen mir mit den von Wurtz für genannte Substanz beschriebenen nicht in Widerspruch zu stehen.

Dass sich aus Harnstoff Methylamin bilden könne, ist überdiess kein chemisches Paradoxon — bei dem engen Zusammenhang zwischen Cyan, Formyl und Methyl und selbst dem kohlensauren Ammoniak ist eine Bildung von Methylamin aus Harnstoff, der aus cyansaurem Ammoniak entsteht und cyanverwandte Zersetzungsprodukte hinlänglich schon geliefert hat, wohl denkbar und würde man obige Silberreduction gleichzeitig gebildeter Ameisensäure beizumessen haben.

$$C_2H_4N_2O_2 + HO = C_2H_5N + NO_3.$$
$$NO_3 + 2HO = NO_5 + 2H.$$
$$C_2H_5N + 7O = 3HO + C_2H_2O_4 + N.$$
$$C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2H_3N.$$

Die Silberreduction scheint übrigens ein gewisses sehr geringes Maass selbst nach mehrwöchentlicher Einwirkung des galvanischen Stromes auf Harnstofflösung nicht zu überschreiten.

Während der Zersetzung war einigemale sämmtliche Flüssigkeit am negativen Pol, den ich immer in das engere Gefäss

führte, aufgestiegen und kam bei einer Niveaudifferenz von mehr als 5 Centim. zum Ueberfliessen — vielleicht dürfte diese auffällige Erhebung einen Grund in der bedeutenden Menge Gas finden, welche am negativen Pol im Verhältniss zum positiven aufstieg. Das Verhältniss wurde an einem gewöhnlichen Wasserzersetzungsapparat mit über die Elektroden gestürzten Glasröhrchen ungefähr wie 4 : 1 beobachtet; das Verhältniss blieb dasselbe, wenn durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur electrolytischen Lösung die Gasentwicklung belebt wurde.

Das Kationgas brannte angezündet mit blassblauer Flamme wie reines Wasserstoffgas, das Anion dagegen war sauerstoff- und in geringem Maasse kohlensäurehaltig. Bei Annahme, dass der Harnstoff nur in Ammoniak und Kohlensäure sich zersetzte, ausserdem aber Wasser in seine Bestandtheile zerlegt wurde, durfte, selbst wenn die Harnstofflösung alle Kohlensäure absorbirte, das Verhältniss von Kation zum Aniongas höchstens wie 2 : 1 sein.

Nach Obigem über die Bildung von Salpetersäure schien das Verhältniss aufgehellt, indem für Oxydation von H_3N zu NO_5 auf 2 Vol. Kohlensäuregas 8 Vol. Wasserstoff frei werden mussten — allein, da die Salpetersäure nach wochenlanger Einwirkung nur in kleiner Menge nachgewiesen wurde, konnte in ihr nicht der einzige Grund jenes Verhältnisses gesucht werden; es lag nun die Vermuthung nahe, dass mit dem Wasserstoff auch Stickstoff entweiche, und in einem hierauf bezüglichen Versuch fand sie volle Bestätigung.

Das nöthige Gas gewann ich so, dass ich es von den Electroden eines Wasserzersetzungsapparates durch vorher mit destillirtem Wasser gefüllte und über die Electroden gezogene heberförmige Röhren in eine kleine pneumatische Wanne mit gleichbleibendem Niveau in darüber gestürzte ebenfalls mit destillirtem Wasser gefüllte Fläschchen leitete — nachdem sich in 2 Tagen eine ausreichende Portion Kationgas gesammelt, verpuffte ich es in einem Mitscherlich'schen Eudiometer über ausgekochtem Salzwasser mit atmosphärischer Luft.

Zwei Verpuffungen ergaben 87,8 p. C. Wasserstoff, eine dritte 86,8 p. C., im Mittel 87,5 p. C. und folglich im Mittel 12,5 p. C. Stickstoff.

Wie sehr der Harnstoff die Löslichkeit mancher andern Substanzen begünstigt, zeigt eine hier beobachtete Erscheinung, die ich schliesslich anführen will. Nach kurzer Einwirkung des galvanischen Stromes hatte sich einmal die negative Platinelectrode mit einem schwarzen Ueberzug bekleidet — da er beim Glühen eine graugelbe Farbe annahm, in Salpetersäure sich löste, da ferner diese Lösung beim Verdünnen mit Wasser milchig wurde, und mit Schwefelwasserstoff eine schwarzbraune Fällung gab, konnte es nur Wismuth sein, das aus der angewendeten Mennige stammte und dem Harnstoff durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gefolgt war.

LXVIII.

Beiträge zur Kenntniss der Hefe.

Von

Dr. ***Alexander Müller*** in Chemnitz.*)

II.

Untersuchung der flüssigen Zersetzungsprodukte.

a) Oberhefe.

Wie bereits erwähnt, war die Oberhefe einer sauren Zersetzung unterlegen — nachdem sie mit Wasser verdünnt und durch Decantiren von den Tyrosinconcretionen getrennt war, wurde sie auf's Filter geworfen, um zuvörderst eine mechanische Trennung des Gelösten vom Festen zu bewirken. Es blieb auf dem Filter eine hefeähnliche Masse, welche aus sehr kleinen, zu 2 und mehr verbundenen, scheinbar leeren primitiven Pflanzenzellchen bestehend auf Zuckerlösung unmittelbar ohne Einfluss war, dagegen im Verlauf einiger Tage eine Essigsäure haltende, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit erzeugte.

Wir übergehen hier das weitere Verhalten und wenden uns zur Untersuchung des schwach gelblichen vollkommen durch-

*) Vergl. d. Journ. Bd. LVII, 162.

sichtigen Filtrats. Da es weder für sich noch mit Kalk erhitzt ein erhebliches Destillat versprach, also weder besondre flüchtige saure noch basische Bestandtheile zu enthalten schien, wurde es im Wasserbad eingedampft, wobei es anfangs krystallinische Häute und kuglige Concretionen lieferte und zuletzt in einen schwach bräunlichen zähen Teig, nach altem Sauerteig riechend, sich verwandelte.

Der Eindampfungsrückstand wurde mit Weingeist ausgekocht, es schied sich derselbe während der Operation in ein weisses Pulver, welches nach und nach gelöst wurde und in eine braune leimartige Masse.

Mit concentrirtem Ammoniak übergossen erstarrte diese zu einem Magma prismatischer Krystalle, und löste sich dann in Wasser leicht mit Hinterlassung einer bedeutenden Menge krystallinischer phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, gemengt mit wenig Kalkphosphat. Da die Lösung viel phosphorsaures Ammoniak enthielt (durch Entstehung des Ammoniaksalzes war jene krystallinische Erstarrung bedingt), wurde sie mit Kalkhydrat gekocht, vom phosphorsauren Kalk filtrirt, durch Oxalsäure vom Kalk befreit und eingedampft; es setzten sich aus dem Syrup Krusten von schwefelsaurem Kali ab, wurde er dagegen mit concentrirter Salzsäure gekocht und abgedampft, so bemerkte man darin tyrosinähnliche Nadeln.

Die von der Weingeistextraction erhaltene bräunliche Lösung setzte nach dem Erkalten erbsfarbene kugliche Concretionen von unreinem Leucin in bedeutender Menge ab. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist, zuletzt aus ammoniakalischem Alkohol wurden vollkommen weisse, perlmutterglänzende Blättchen gewonnen, welche wegen ihrer Sublimirbarkeit bei 220°, wegen ihrer Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften auch ohne Elementaranalyse hinreichend als reines Leucin charakterisirt sind.

Die Leucinmutterlaugen lieferten beim Verdunsten noch eine Portion Leucin, endlich aber einen braunen Syrup. Um über seine Natur Aufschluss zu erhalten, wurde er zunächst durch Kochen mit Kalkhydrat von beigemengter Phosphorsäure befreit, worauf sich der überschüssige Kalk, da er von Kohlensäure nur zum geringsten Theil gefällt war, durch Oxalsäure abschied. Die Flüssigkeit reagirte nun stark sauer und hinterliess beim

Verdampfen abermals einen extractartigen Rückstand. Da mich das Verhalten desselben zu Kalk Milchsäure vermuthen liess, nahm ich ihn in Weingeist auf und versetzte mit Aether: es entstand eine syrupöse Fällung, welche sich mit farblosen Krystallhäutchen von schwefelsaurem Kali bedeckte, in dem Aether blieb eine saure Substanz gelöst. Nachdem der Aether durch Destillation entfernt war, wurde die Flüssigkeit bis fast zur Neutralisation mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen Syrup, der sich von dem durch Aetherfällung entstandenen nur durch Zinkgehalt unterschied, sonst wie jener Leucin und eine extractartige Materie enthielt — jedenfalls ist dieses Product mit der von Bopp bei der Fäulniss eiweissartiger Stoffe auf gleiche Weise gewonnenen Fällung identisch; doch habe ich ihn für genauere Untersuchung bis zur Erlangung reichlicheren Materials zurückgestellt.

Auf dem Filter blieb überschüssiges kohlensaures Zinkoxyd gemengt mit einem Zinksalz, das ihm kochendes Wasser entzog; die Form der Krystalle, welche sich beim Erkalten und bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung an der Gefässwand ansetzten, bekräftigten die Vermuthung vorhandener Milchsäure, und volle Bestätigung findet sie in den analytischen Daten, welche das gereinigte Salz lieferte.

Löslichkeit:

6,021 Grm. Lösung von 18° hinterliessen
0,135 „ bei 110° getrocknetes Salz = 2,17 p. C.
oder in 45 Th. Lösung von 18° ist 1 Th. des Salzes enthalten.

Wassergehalt:

1,046 Grm. lufttrockner Krystalle gaben bei 100°
0,192 „ Wasser = 18,26 p. C.

Bei erhöhter Temperatur erlitten sie keinen weiteren Verlust; zersetzten sich erst über 210°.

Basenbestimmung:

a) 0,166 Grm. trocknen, durch Eindampfen der letzten Mutterlauge gewonnenen Salzes gaben:
0,055 „ Zinkoxyd = 33,13 p. C.
b) 0,3885 Grm. wasserfreies Salz gaben:
0,1295 „ Zinkoxyd = 33,33 p. C.

Das Zinkoxyd wurde einfach durch vorsichtiges Verbrennen im Porzellantiegelchen bei Luftzutritt erhalten; es löste sich ohne kohligen Rückstand in Säuren. Mit Zugrundelegung der letzten Zinkbestimmung, als der mit reinem Material ausgeführten, berechnen sich für das krystallisirte Salz folgende Gehalte:

Durch den Versuch gefunden:			Von der Formel des milchsauren Zinkoxyds gefordert:	
Wasser	18,26	3HO	27	18,17
Zinkoxyd	27,25	ZiO	40,6	27,32
Säure	54,49	$C_6H_5O_5$	81	54,51
	100,00		148,6	100,00

Bei Ausschluss der Luft bildet sich also aus der Hefe Milchsäure und zwar nach den von Engelhardt angeführten Kriterien b Milchsäure — für das Zinksalz dieser Säure fand E. in 59 Th. kalter (?) Lösung 1 Th. Salz; er bemerkte dasselbe Verhalten bei erhöhter Temperatur und dieselbe Zusammensetzung, wie im eben beschriebenen Salz, während ZiO, aLa mit 2HO krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und weit unter 200° sich zersetzt.

b) Unterhefe.

Die durch erwähnte Umstände in stinkende ammoniakalische Fäulniss übergegangene Hefe wurde nach Absonderung der Tyrosinconcretionen filtrirt und mit überschüssigem Kalkhydrat destillirt — die Vorlage nahm eine sehr übelriechende ammoniakalische Flüssigkeit auf, welche im Geruch und sonstigem Verhalten wenig von dem Destillat Bopp's abwich, aber für genauere Untersuchung unzureichend war.

Der Retorteninhalt, mit Schwefelsäure neutralisirt, wurde abermals filtrirt, darauf verdampft: es resultirte ein dicker, von Leucinkügelchen erfüllter, nach alter Bratenbrühe riechender Syrup. Da bei solcher Beschaffenheit eine erhebliche Krystallisation nicht zu hoffen war, kochte ich, um Leucin und Tyrosin zu gewinnen, mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte, bis die Masse eine dünnflüssigere Consistenz angenommen hatte.

In der Vorlage erhielt ich dabei eine stark saure übelriechende Flüssigkeit, welche allmählich die ursprüngliche rosenrothe Färbung verlor — mit kohlensaurem Natron zu geringem Ueberschuss versetzt und eingedampft, hinterliess sie eine krystallinische, zerfliessliche, nach ranziger Butter riechende Salzmasse, welche sich leicht in Wasser löste und auf Zusatz von Salzsäure

mit einer Oelschicht von Buttersäure bedeckte; die Buttersäure hatte sich jedenfalls aus demselben Hefenbestandtheil, welcher oben Milchsäure geliefert, durch gleich anfänglich weitergeführte Zersetzung der Proteinsubstanzen gebildet.

Die Flüssigkeit in der Retorte hatte eine tiefbraune Färbung erhalten, indem sie zugleich mit Flocken eines humusartigen Körpers erfüllt war; während des Abdampfens schied sich eine Portion krystallisirter Gyps aus. Als endlich durch längeres Erwärmen im Wasserbade die freie Salzsäure fast ausgetrieben war, wurde mit wenig kaltem Wasser der braune Syrup von den wiedergebildeten Gypskrystallen getrennt, aus diesen aber durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge und Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Essigsäure etwas Tyrosin gewonnen.

Der Syrup löste sich grösstentheils in Weingeist, nach Fällung mit essigsaurem Bleioxyd und Entbleien mit Schwefelwasserstoff resultirte eine beträchtliche Menge Leucin.

LXIX.

Kurze und sichere Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen.

Von

Dr. ***Alexander Müller,***
Lehrer an der Gewerbschule zu Chemnitz.

Bei der Umständlichkeit der Methode, wonach in einer Portion der Seife die Fettsäure, in einer andern aus dem Einäscherungsrückstand das Alkali bestimmt wird, halte ich die nachstehende Methode der Veröffentlichung nicht für unwerth, indem sie bei grösserer Einfachheit der Manipulation schnellere und zuverlässigere Resultate zu geben scheint. Sie gilt zunächst den bei Weitem häufiger vorkommenden Natronseifen, doch lässt sie sich mit entsprechender Veränderung leicht auch auf Seifen mit anderer Basis übertragen.

Die abgewogene Seife von 2—3 Grm. wird in einem tarirten Becherglas von ungefähr 160 Cubikcentim. Inhalt durch 80—100 Cubikcentimeter Wasser unter Erhitzen im Wasserbad gelöst und dazu nach und nach die muthmaasslich 3—4fach grössere Menge verdünnte Schwefelsäure, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist, aus einer Burette gegossen. Wenn sich nach mehrmaligem Umrühren die Fettsäure auf der wässrigen Lösung in durchsichtiger klarer Schicht abgeschieden hat, lässt man erkalten, bringt darauf den Inhalt des Becherglases auf ein befeuchtetes, vorher bei 100° getrocknet gewogenes Filtrum und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Einstweilen hat man das Becherglas in ein Wasserluftbad gestellt, so dass es, bereits trocken, das ausgewaschene und abgetropfte Filtrum, welches man auf seine Oeffnung wie in einen Trichter setzt, im Trocknen unterstützt; die Fettsäure durchzieht alsbald das Papier und fliesst endlich grösstentheils auf den Boden des Becherglases, — das Mehrgewicht dieses nach dem Abkühlen gegen früher giebt mit Abzug des Filtergewichts den Fettsäuregehalt. Ein zweimaliges Trocknen und Wägen hat man nicht nöthig, wenn an der erkalteten Glaswand innerhalb kein Hauch zu bemerken ist, welcher von einer Spur noch vorhandenen Wassers herrühren würde. Sollte die Menge des zum Marmoriren der Seife zugesetzten Eisenoxyds beträchtlich sein, so findet man sie leicht durch Einäschern des Filters und Gewichtsbestimmung des Rückstandes.

Die von der Fettsäure auf dem Filter abgelaufene Flüssigkeit hat man nebst Waschwasser in einem ausreichend grossen Becherglas aufgefangen, man färbt sie mit Lakmustinctur und versetzt sie bis zu eintretender Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit. Die Differenz der auf die früher zugegossene Schwefelsäure berechneten und der bei dem letzten Versuch verbrauchten Menge alkalischer Lösung lässt den Gehalt der Seife an wirksamem Alkali berechnen.

Beispiel.

2,386	Grm.	Seife (zum Theil Cocosnussölseife)
1,795	„	Fettsäure mit Filter
0,444	„	Filter
1,351	Grm.	Fettsäure(hydrat) = 56,62 p. C.

28,0 Cubikcentimeter für die Zersetzung der Seife verwendete Schwefelsäurelösung, von welcher 100 C.-C. 2,982 Grm. kohlensaurem Natron entsprechen.

17,55 Cub. C. alkalische Flüssigkeit, welche zur Sättigung der erwähnten Säuremenge diente, und von welcher 100 Cub.-C. gleichviel Cub.-C. jener Säure sättigen.

10,45 Cub.-C. zur Sättigung der in der Seife enthaltenen Alkali nöthigen Schwefelsäure, entsprechen 0,1823 Grm. Natriumoxyd = 7,64 p. C.

Eine Bestimmung des Alkali als schwefelsaures Salz ergab in einem andern Seifenquantum 9,57 p. C. Natron, indem hierzu das der Seife beigemengte schwefelsaure Natron und Chlornatrium sein Alkali lieferte.

Die von mir angewendete alkalische Flüssigkeit war eine Zuckerkalklösung; man kann sie natürlich durch eine Sodalösung ersetzen und muss diess sogar, wenn das der Seife beigemischte Chlornatrium und schwefelsaure Natron in folgender Weise bestimmt werden soll:

Die genau durch Alkali wieder neutralisirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und der Rückstand gelind geglüht; da bei obiger Manipulation die Flüssigkeit nicht zum Kochen erhitzt wurde, so hat man in dem gewogenen Glührückstand ursprüngliches schwefelsaures Natron und Chlornatrium, dazu das aus der Seife und dem zugesetzten Natron mit der entsprechenden Schwefelsäure gebildete schwefelsaure Natron. Ein zweites Glühen mit Schwefelsäurehydrat verwandelt den gesammten Rückstand in schwefelsaures Natron und aus der Gewichtszunahme lässt sich durch Vergleichung der Atomgewichte von NaCl und NaO, SO_3 die Menge des erstern ableiten; nach den Atomgewichten, welche Kopp im Jahresbericht für 1850 anführt, verhält sich die Gewichtszunahme zum Chlornatrium wie 1 : 4,68. Das ursprüngliche schwefelsaure Natron muss endlich gefunden werden durch Abziehen des gebildeten gleichen Salzes + berechnetem Chlornatrium von dem ersten Glührückstande.

Für die Praxis wird es nur selten nöthig sein, die Untersuchung auf Chlornatrium und schwefelsaures Natron auszudehnen, ausser bei den gerührten Seifen und den cocosnussölhaltigen lernt man gewiss weniger von der Wahrheit, wenn nach obiger Bestimmung der Fettsäure und des wirksamen Alkali die fehlenden

Procente für Wassergehalt in Rechnung kommen, als wenn man aus dem selbst bei 150° aus technisch dargestellten Seifen nie vollständig entweichenden Wasser und einer andern Bestimmung der Fettsäure oder des Alkali en bloc die Fettsäure oder gar den Alkaligehalt berechnen will.

Die hier gegebene Methode theilt mit den gewöhnlichen die Unvollkommenheit, dass der Fettsäure unverseiftes Fett, dem gebundenen Alkali das beigemengte Hydrat oder Carbonat, dessen Gegenwart man leicht aus dem Aufschäumen der Seifenlösung bei dem Schwefelsäurezusatz erkennt, gleichgestellt wird; doch kann ihr daraus wohl kein Vorwurf gemacht werden. Abgesehen davon, dass derartige subtilere Bestimmungen immer den Chemikern von Fach überlassen bleiben müssen, schliessen sich, bei gewissem Alter der Seife wenigstens, freies Alkali und unverändertes Fett aus; es verräth sich ferner ein bedeutender Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheils alsbald durch entsprechende Abweichung der Seife von den charakteristischen Eigenschaften eines guten Produktes, und ein geringerer Ueberschuss kann hinlänglich genau aus dem Verhältniss des Alkali beurtheilt werden, welches, Natriumoxyd vorausgesetzt, bei einer reinen Cocosölseife nicht über 13 p. C., bei einer Talgseife nicht unter 11,5 p. C. des Fettsäuregehaltes betragen soll, bei Palmöl- und gemischten Seifen aber der einen oder andern Gränze sich nähern wird.

LXX.

Ueber das Jalappaharz.

Von

W. Mayer.

(Im Auszuge aus Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 121.)

Das durch Weingeist aus dem Rhizomen von *Convolv. Schiedeanus* ausgezogene und durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle zum Theil entfärbte Harz ist theils löslich theils unlöslich in Aether. Letztern Theil hat der Verf. zum Gegen-

stand seiner Untersuchung gemacht, welcher wir folgende Thatsachen entnehmen:

Rhodeoretin ist das in Aether unlösliche Harz, welches durch Behandlung der mit Wasser völlig ausgekochten Jalappenwurzel mit 90 p. C. Weingeist erhalten wurde. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Eindampfen ein gelbliches sprödes Harz, welches 4 — 5 Mal mit Aether geschüttelt und digerirt, dann drei Mal in wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt wurde. Das erhaltene Produkt ist bei 100° getrocknet spröde und weiss, unter 100° bei geringem Wassergehalt weich und perlmutterglänzend, schmilzt bei 150°, zersetzt sich über 155°. Geruch- und geschmacklos. Alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Wirkt stark purgirend. Zusammensetzung b. 100° getrocknet:

					Berechnet nach $C_{72}H_{60}O_{36} + \dot{H}$.
C	55,01	54,56	54,53	54,57	54,75
H	7,89	8,07	7,89	7,89	7,73
O	37,10	37,37	37,58	37,54	37,52

Beim Schmelzen verliert es 1 Atom Wasser. In Wasser ist es sehr wenig löslich, dagegen in Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser. Aus diesen Lösungen lässt es sich aber durch Säuren nicht wieder abscheiden. Essigsäure löst das Harz leicht, Schwefelsäure mit amaranthrother Färbung, warme Salpetersäure unter Zersetzung. Wird die schwefelsaure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein brauner öliger Körper ab und die Flüssigkeit enthält Zucker.

Rhodeoretinsäure bildet sich, wenn das Rhodeoretin in Barytwasser gelöst und die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt wird. Sie hat das Ansehen des Rhodeoretins, wird über 100° weich, schmilzt unter 120° und zersetzt sich darüber. Reagirt stark sauer, riecht quittenartig. Besteht aus $C_{72}H_{62}O_{38} + 2\dot{H}$. In Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Ihre Lösung wird durch kein neutrales Metallsalz gefällt.

Das *Kalisalz* $\dot{K}C_{72}H_{62}O_{38} + \dot{H}$*) ist schwach gelb, amorph,

*) Es scheint, als ob der Verf. trotz der Zusammensetzung der Baryt- und Kalksalze die Säure doch nicht als zweibasisch betrachtet. Die Red.

schmeckt bitterlich, schmilzt zwischen 100° und 110°, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Das *saure Barytsalz* $\dot{B}aH + C_{72}H_{62}O_{38}$ ist leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Das *neutrale* $\dot{B}a_2C_{72}H_{62}O_{38}$ in seinen Eigenschaften denen des sauren ähnlich.

Das *Kalksalz* $\dot{C}a_2C_{72}H_{62}O_{38}$ ist amorph, gummiartig, schwach gelblich gefärbt.

Rhodeoretinolsäure ist das Produkt der Einwirkung von 2 Th. englischer mit 20 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure auf 3 Th. Rhodeoretinsäure in 30 Th. Wasser gelöst. Beim Kochen dieses Gemenges scheiden sich gelbliche ölähnliche Tropfen aus, die unter 15° erstarren zu einer fettartigen weichen Masse. Gewaschen und aus sehr verdünnter wässriger Lösung langsam erkaltend scheidet sie sich in langen biegsamen Nadeln aus, die zwischen 40 — 45° schmelzen, auf Papier Fettflecken verursachen, gelöst sauer reagiren, bitterlich schmecken. Bei 100° getrocknet bestehen sie aus $C_{36}H_{34}O_{10}$. Schwer löslich in reinem, leichter in saurem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Färbt sich in Schwefelsäure lösend amaranthroth. Mit Baryterde bildet sie ein krystallisirendes, wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösliches Salz $\dot{B}aC_{36}H_{33}O_9$, mit Silberoxyd ein in Wasser unlösliches in Weingeist schwer lösliches $\dot{A}gC_{36}H_{33}O_9$, mit Bleioxyd eine weisse trockne hornartige Masse $3\dot{P}b\,2C_{36}H_{33}O_9$, mit Kupferoxyd ein analog zusammengesetztes blaugrünes schmelzbares Salz.

Das andere Zersetzungsprodukt von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Rhodeoretinsäure ist nach M. Traubenzucker, wie er aus der Verbindung mit Baryterde schliesst. Salzsäure wirkt auf dieselbe Art, und Emulsin ebenso.

Lässt man Salpetersäure von 1,3 p. C. Gehalt auf Rhodeoretin oder Rhodeoretinolsäure einwirken, so bilden sich Oxalsäure und eine neue Säure, *Ipomsäure*, welche in Gestalt feiner Nadeln aus Wasser krystallisirt. Sie ist geruchlos, stechend sauer schmeckend, schwach sauer reagirend, blendend weiss, federleicht. Sublimirt. Der Dampf wirkt eingeathmet kratzend,

riecht wie Fettsäure. Sie schmilzt bei 104° und besteht bei 100° getrocknet aus $C_{10}H_9O_4$, ist also mit der Fettsäure isomer. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Das Silbersalz $\dot{A}gC_{10}H_8O_3$ ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Weingeist. Das Kupferoxydsalz $\dot{C}aC_{10}H_8O_3$ ist blaugrün, schwer löslich, das Bleioxydsalz $\dot{P}bC_{10}H_8O_8$ unlöslich.

Kayser und Sandrock, welche zuletzt über Jalappa gearbeitet hatten, weichen von den obigen Angaben ab und diess sucht M. durch die unreinen Substanzen, mit denen sie die Untersuchung machten, zu erklären.

Buchner's und Herberger's Jalapin ist identisch mit Mayer's Rhodeoretin und mit Sandrock's Betaharz.

LXXI.

Beitrag zur Kenntniss der Cetylreihe.

Von

F. Fridau.

(Im Auszuge aus Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 1.)

Das *Cetyljodür* erhält man durch Einwirkung von Phosphor und Jod auf Aethal bei 100°—120°. Man setzt portionsweise Jod und Phosphor zu dem Aethal und hört auf, wenn bei Zusatz der letzten Menge Jod die phosphorhaltige Flüssigkeit sich sogleich roth färbt. Die erkaltete Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser gewaschen, aus kochendem Alkohol krystallisirt und im Wasserbade getrocknet. Das Cetyljodür ist fest, weiss, blättrig krystallisirbar, leicht löslich in Aether, leichter in kochendem als kaltem Alkohol, schmilzt bei + 22°, verbrennt unter Ausscheidung von Jod, lässt sich nicht destilliren und besteht aus $C_{32}H_{33}J$. Unter 250° zersetzt es sich unter Entwickelung von Jod, Jodwasserstoff und einer ölartigen Flüssigkeit, welche, über Quecksilber destillirt, farblos ist, aromatisch riecht und aus Gemengen von Kohlenwasserstoffen besteht. Durch die Oxyde der leicht reducirbaren Metalle wird das Jodür zersetzt, aber es entsteht

nicht Cetyloxyd, sondern merkwürdiger Weise Aethal, wahrscheinlich durch gleichzeitige Bildung des Cetens, wie aus der Zersetzung mit Quecksilberoxyd hervorgeht: $2C_{32}H_{33}J$ und $2\dot{H}g$ = $C_{32}H_{34}O_2$, $C_{32}H_{32}$ und $2HgJ$.

Cetylbromür, auf analoge Weise wie das Jodür dargestellt, ist diesem in seinen physikalischen Eigenschaften ähnlich, nur ist sein Schmelzpunkt niedriger + 15°. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und besteht aus $C_{32}H_{33}Br$.

Cetylsulfür bereitet man durch Kochen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Cetylchlorür, Waschen der öligen Flüssigkeit mit Wasser, bis sie klar schmilzt, und Krystallisiren aus Alkohol oder Aether-Alkohol. Es krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 57°,5 schmelzen und bei 54° erstarren, ist leicht in Aether, weniger in kochendem, kaum in kaltem Alkohol löslich, wird durch kochende wässrige Salpetersäure nur allmählich angegriffen. Es lässt sich aus seiner siedenden Lösung in Alkohol durch Bleizuckerlösung vollkommen ausfällen. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}S$.

Cetylsulphhydrat bildet sich, wenn man Cetylchlorür mit Kaliumsulphhydrat kocht. Das gleichzeitig entstandene Cetylsulphür trennt man durch Ausfällung beider vermittelst Bleizucker und Ausziehen des Sulphhydrats mit Aether aus dem weissen Niederschlag. Es ist dem Sulphür ähnlich, schmilzt aber schon bei 50°,5 und erstarrt bei 44° zu dendritischen Massen. Seine kalten alkoholischen Lösungen geben mit Quecksilberchlorid und Silbersalzen weisse flockige Niederschläge, aber mit Blei-, Platin- und Goldsalzen keine Fällung. Quecksilberoxyd wirkt auf das Cetylsulphhydrat selbst bei höheren Temperaturen nur sehr unmerklich ein. Es besteht aus $C_{32}H_{33}$ + HS.

Aethalnatrium. Schmilzt man bei 110° Aethal mit Natrium zusammen, so erhält man unter Wasserstoffentwicklung einen gelblich grauen Körper, der bei 100° schmilzt, von kochendem Wasser nicht verändert, durch Salzsäure unter Abscheidung von Aethal zersetzt wird.

Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O$, entsteht, wenn Jodäthyl mit Aethalnatrium bei 110° behandelt wird. Es löst sich in Aether und Weingeist und krystallisirt daraus in glänzenden Blättern, schmilzt

bei 55°, erstarrt bei 53°—54°, wird durch kochende Salz- und Salpetersäure nicht angegriffen, durch concentrirte Schwefelsäure zerstört. Durch Erhitzen wird sie bei 180° theilweise zerlegt, bei nahe 300° destillirt aber Cetyloxyd unzersetzt über.

Cetylaldehyd erhält man, wenn Aethal mit mässig verdünnter Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali behandelt wird. Das mit Wasser ausgekochte Produkt der Einwirkung liefert beim Ausziehen mit Alkohol und Aether und mehrmaligem Umkrystallisiren eine farblose Verbindung, die aus $C_{32}H_{32}O_2$ besteht, bei 52° schmilzt, bei 50° erstarrt und schwer flüchtig zu sein scheint. Mit Ammoniak und Anilin konnte keine Verbindung dargestellt werden.

Tricetylamin. Wird Ammoniakgas durch das bis 150° erwärmte Cetyljodür geleitet, so bildet sich ein reichlicher weisser Niederschlag von Jodammonium und die geschmolzene Masse liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine weisse Nadeln, die bei 39° schmelzen, bei 33° erstarren, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich sind und sich mit Säuren verbinden. Sie bestehen aus $C_{96}H_{99}N$ und sind eine schwache Basis. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Nadeln, ist schwer schmelzbar, aber leichter löslich als die Basis, und liefert mit Platinchlorid einen in Alkohol wenig, in Wasser gar nicht löslichen isabellgelben Niederschlag $C_{96}H_{99}NHCl + PtCl_2$.

Cetylphenylamin. Diese Basis bildet sich leicht, wenn Anilin auf Jodcetyl einwirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, am besten im Wasserbade. Ist das Jodür im Ueberschuss, so entstehen beide Anilinbasen, umgekehrt nur Cetylphenylamin. Man reinigt letzteres durch Ausscheidung des Jodwasserstoffanilins vermittelst Aether, verwandelt die Base in das salzsaure Salz und zersetzt dieses durch Kali. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man das Cetylphenylamin in silberglänzenden Schuppen, die bei 42° schmelzen, bei 28° erstarren, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol sind und weder die Metallsalze fällen, noch auf Pflanzenfarben reagiren. Das chlorwasserstoffsaure, salpetersaure, oxalsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren und lassen sich aus alkoholischen Lösungen durch Wasser flockig ausfällen. Alkoholische Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes und Platinchlorids geben keinen Niederschlag, ehe nicht Wasser dazu gesetzt wird, dann aber fällt die Dop-

pelverbindung in röthlich gelben Flocken nieder. Die Base besteht aus $C_{44}H_{39}N = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N$.

Bicetylphenylamin. Setzt man gleiche Aequivalente Cetyljodür und Cetylphenylamin einer Temperatur von 110° aus, so scheidet sich nach dem Erkalten die Jodwasserstoff-Verbindung der neuen Basis festaus, welche mit Alkohol gewaschen und durch Kali zerlegt wird. Rein erhält man die Basis am besten, wenn man sie an Chlorwasserstoff bindet und das salzsaure Salz mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ihre Reinigung ist jedoch wegen der Zersetzungsprodukte, welche ihr anhängen, schwierig zu bewerkstelligen. Aus Alkohol krystallisirt sie und zeigt der vorigen Basis ähnliche Eigenschaften. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid einen in warmem Aether und Alkohol löslichen weissen Niederschlag, der nahezu die Zusammensetzung

$$C_{76}H_{71}NHCl + PtCl_2 \text{ zeigt} = \left.\begin{matrix} C_{32}H_{33} \\ C_{32}H_{33} \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}NHCl + PtCl_2.$$

LXXII.

Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods.

Von

Bussy.

(*Compt. rend. XXXV*, 505.)

Seit der Entdeckung des Jods durch Courtois, 1811, bis zur ersten Arbeit von Chatin, 1850, war dieser Körper nur in wenigen Naturproducten gefunden worden. Davy wies zuerst die Anwesenheit desselben in mehreren Seetangen nach; als später Colin und Gaultier de Glaubry die charakteristische Einwirkung des Jods auf Stärkemehl kennen gelehrt hatten, erlaubte die Empfindlichkeit dieses neuen Reagens die Untersuchungen weiter auszudehnen und seine Gegenwart leichter nach-

zuweisen. Angelini und Cantu fanden das Jod in mehreren schwefelhaltigen Mineralwässern. Der letztere Chemiker konnte es sogar im Schweisse, im Speichel, im Urin der Kranken wieder auffinden, welche mit Jod behandelt worden waren; Balard entdeckte es in verschiedenen Mollusken und Polypen des Meeres, Vauquelin in einem Silbererz von Mexiko, del Rio im Silberhornerz von Temeroso, Yniestra und Bustamante im Weissbleierz von Catorce.

Trotz dieser und einiger weniger allgemein bekannten Thatsachen galt das Jod noch für einen in der Natur wenig verbreiteten Körper, bis Chatin 1850 zeigte, dass sich derselbe in allen Wasserpflanzen in bestimmbarer Menge vorfinde; seit dieser Zeit setzte er, von der Akademie aufgemuntert, die Untersuchungen mit glücklichem Erfolge fort.

Vorkommen des Jods in den süssen Wässern, in Landpflanzen und Landthieren. Vom 26. Aug. 1850. Nachdem Chatin das Jod in den Wasserpflanzen nachgewiesen und nach Untersuchung der Conferven die Grenze des Thierreichs betreten hatte, untersuchte er die den Pflanzen zunächst stehenden Thierarten, die Alcyonellen, die Spongillen; dann aber höher organisirte Thiere, die Muschelthiere, Limneaceen, Planorben, die Blutegel, die Krabben des süssen Wassers, die Krebse, die Tritonen, Salamander, Frösche und verschiedene Fische; in allen fand er Jod.

Die Commission hat mit Befolgung des von Chatin angegebenen Verfahrens mehrere von diesen Resultaten bestätigt und besonders die Anwesenheit des Jods in dem Gründlinge (*Cyprinus gabio*) aus der Seine.

In einer andern Abhandlung wies Chatin das Jod in den meisten süssen Wässern nach. Er untersuchte mehr als 300 Proben der Wässer der vorzüglichsten Flüsse oder Bäche, Quellen oder Brunnen, welche durch ihre geographische oder geologische Lage einiges Interesse darbieten können.

Die Resultate dieser Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt, welche den Namen des Ortes, von wo das Wasser herstammte, die Natur des Bodens, das Gewicht des Rückstandes beim Verdampfen, die bewirkte Reaction etc. enthält.

Aus einem Ueberblick über die Tabelle geht unmittelbar hervor, wenn man für den Augenblick von allen andern Conse-

quenzen absieht, dass diese Wässer, die sehr verschiedenen Ursprungs sind, fast alle Jod enthalten, mit Ausnahme von zwanzig, also 7 p. C., in welchen dieser Körper nicht nachgewiesen werden konnte. Das Vorkommen des Jods im Wasser wäre demnach eine allgemeine Thatsache, welche wenig Ausnahmen erleidet.

Der Commission war es nicht möglich, die angeführten Versuche alle zu bestätigen, doch hat der Berichterstatter Jod in dem Wasser der Seine nachgewiesen, welches oberhalb Paris geschöpft, also frei von den zufälligen Ursachen war, welche die Reinheit desselben hätten verändern können.

In den Produkten des festen Landes, welche sich ausser einer permanenten Berührung mit dem Wasser entwickeln, gelang es Chatin gleichfalls, Jod nachzuweisen und dadurch seinen ersten Resultaten eine Ausdehnung und Allgemeinheit zu geben, welche sich kaum voraussehen liess.

Alle untersuchten Landpflanzen, mehr als hundert, enthalten Jod. Es sind Leguminosen oder Futterkräuter, Zierpflanzen unserer Gärten, officinelle Pflanzen etc. Der Berichterstatter der Commission hat die Genauigkeit dieser Resultate an der *Parietaria*, an *Borago* und mehreren andern Pflanzen aus der Umgegend von Paris, ebenso in den Aschen von Brennholz bestätigt.

Die käuflichen Pottaschen, welche nur Auslaugungsprodukte von Pflanzenaschen sind, enthalten alle Jod; man findet es daher auch in vielen chemischen Produkten, welche Kali enthalten, oder bei ihrer Bereitung damit behandelt worden sind.

Es war interessant zu versuchen, ob die Pflanzen, welche den ältern geologischen Epochen angehören, ebenfalls Jod enthielten; Versuche darüber wiesen es auch in diesen nach. Das Jod wurde bereits in den Destillationsprodukten der Steinkohlen gefunden. Chatin fand es auch in den Aschen derselben, ebenso im Anthracit, auch im Graphit, welcher noch mehr von den organischen Substanzen sich zu entfernen scheint.

Bei der Untersuchung der Mineralkörper entdeckte Chatin das Jod auch in den meisten Eisenerzen, im Ackerboden; noch auffälliger kann es scheinen, dass sich Jod auch in vielen einfachen Körpern findet, welche man als rein zu betrachten gewohnt ist; so fand es Chatin im käuflichen Schwefel, Eisen

und Kupfer. Die Nachweisung in denselben ist sehr einfach. Es genügt z. B. Kupferspähne in einer Porzellanschaale mit Wasser, welches $^1/_{1000}$ vollkommen reines Kali enthält, zum Kochen zu erhitzen, oder selbst die Kalilösung in einem ganz reinen kupfernen Gefäss zu kochen. Nach hinlänglichem Sieden enthält die Lösung Jod, das sich durch angemessene Behandlung nachweisen lässt; wiederholt man denselben Versuch mit derselben Kalilösung in einer Porzellanschaale ohne Kupfer, so findet man kein Jod.

Diese Versuche wurden unter den Augen des Berichterstatters ausgeführt.

Ueber die Gegenwart des Jods in der Luft; Absorption desselben bei der Respiration. Diess ist der Titel der zweiten der Akademie mitgetheilten Abhandlung vom 5. Mai 1851.

Um die Anwesenheit des Jods in der Luft nachzuweisen, liess C. eine bestimmte Menge atmosphärische Luft durch einen aus mehreren Liebig'schen Kugelapparaten zusammengesetzten Apparat strömen. In diese Röhren brachte er eine schwache Lösung reinen Kalis, zur Aufsammlung des Jods; das eine Ende des Apparats war mit einem Aspirator verbunden, das andre freie Ende dagegen diente zum Einleiten der Luft, welche die verschiedenen Röhren nach einander passirte, in welchen das vorhandene Jod zurückgehalten wurde.

Indem C. in dieser Weise mit Luftmengen von 2000—8000 Liter operirte, konnte er die Anwesenheit des Jods in derselben erkennen.

In elf vom 15. Februar 1851 bis 4. Mai, an verschiedenen Orten zu Paris angestellten Versuchen erhielt er zwischen $^1/_{30}$ und $^1/_{250}$ Milligrm. Jod auf 40,000 Liter Luft.

Es giebt ein einfacheres Mittel, die Anwesenheit des Jods in der Atmosphäre nachzuweisen, ein Mittel, welches die erwähnten Apparate und Manipulationen erspart. Das ist, es im Regenwasser zu suchen, in welchem es sich wirklich in beträchtlicher Menge vorfindet.

C. hat in den Versuchen, welche er mit verschiedenen Mengen Regenwasser anstellte, das Jod darin nachgewiesen, $^1/_5$ bis $^1/_2$ Milligrm. auf 10 Liter. Dieses Resultat, welches ein grosses Interesse darbietet, verdiente bestätigt zu werden; es geschah mit aller möglichen Sorgfalt und mit dem besten Er-

folge durch den Berichterstatter. Ein Liter in den Udometern des Pariser Observatoriums von Mauvais gesammeltes Regenwasser wurde mit 1 Decigrm. ganz reinem kohlensauren Kali verdampft, der Verdampfungsrückstand erhitzt, um eine kleine Menge darin enthaltener organischer Substanz zu zerstören, dann mit Alkohol ausgezogen; man erhielt bestimmte Anzeichen von der Gegenwart des Jods.

Welchen Ursprung hat dieses Jod? Existirt es in der Atmosphäre in Form von Dämpfen, wie C. behauptet, oder findet es sich nur zufällig darin und als Bestandtheil der organischen Theilchen, welche beständig in Form von Staub in der Luft schweben? Diess müssen künftige Untersuchungen entscheiden.

Untersuchungen über das Jod in der Luft, den Wässern, dem Boden und den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs und Piemonts. C. zieht aus seinen an vielen Stationen der Alpen angestellten Untersuchungen den Schluss, dass die in den bezeichneten Stationen analysirte Luft kein Jod enthält, oder weniger als die Atmosphäre von Paris, welche auf dieselbe Weise analysirt wurde. Bevor eine so unerwartete Thatsache als entschieden anzunehmen ist, würde die Commission, welche die angeführten Versuche nicht wiederholen konnte, eine Bestätigung durch Anwendung verschiedener Methoden wünschen, welche die Differenzen, die existiren könnten, direkt mittelst der Wage nachzuweisen erlauben; die jedesmalige Untersuchung der Regenwässer an denselben Stationen führte nach C. zu dem nämlichen allgemeinen Resultate, dass sie also weniger Jod enthalten, als die in Paris gesammelten Regenwässer.

In den Quell- und Brunnenwässern hängt die Quantität Jod wesentlich von der Natur des Bodens, welchen sie durchdringen, ab. So findet man in dieser Beziehung ausserordentlich grosse Differenzen, bisweilen selbst in sehr nahen Orten. C. citirt als eine der merkwürdigsten Thatsachen die von Lans-le-Bourg, ein Dorf, auf welches man beim Herabsteigen vom Mont Cenis trifft. Die Wässer desselben sind fast eben so jodhaltig, als die besten von Paris, obschon alle die der Umgebungen des Dorfes sehr wenig davon enthalten.

Im Allgemeinen enthalten sie um so weniger Jod, je härter sie sind, d. h. je mehr schwefelsauren Kalk sie enthalten; aus demselben Grunde geben die Pariser Brunnenwässer kein Jod.

Jedoch kommt es auch bisweilen vor, dass sehr reine Wässer auch keins enthalten, eine Beobachtung, welche an vielen Bächen und Flüssen in den oberen Theilen der Alpen gemacht worden ist; sie sind frei von Jod, obschon sie fast gar keine Kalksalze enthalten. Solche Wässer sind die des Drac bei Grenoble, des Füron bei Sassenage, der Bourne und des Vernaison bei Pont-en-Royans, Departement Isère, und mehrere andere.

Jod des Bodens. In einer besondern Abhandlung untersucht C. vergleichungsweise den Jodgehalt des Bodens. C. fand, dass 1 bis 2 Grm. der Erde von den Feldern um Paris hinreichen, um das Jod darin nachzuweisen; um mit den thonigen Boden von Bresse, oder der Umgegend von Bourgoin, Grenoble, Chambery ein ähnliches Resultat zu erhalten, musste eine doppelte Menge angewendet werden; bei dem schwarzen, schweren Boden, welcher auf den Liasschiefern von Tarentaise, Maurienne und Val-d'Aoste lagert, jedoch eine vierfache bis zehnfache Menge.

Man sieht also, dass das Jod in den erwähnten Gegenden der Alpen nicht absolut fehlt; es findet sich darin nur in einem geringern Verhältniss, als in der von Paris, oder bestimmter, man erhält eine geringere Menge aus einem gegebenen Gewichte des Bodens.

C. hat übrigens beobachtet, dass die Temperatur des Wassers, welches man auf die jodhaltigen Gesteine einwirken lässt, der Aggregationszustand dieser letztern, einen grossen Einfluss auf die aus denselben ausgezogene Jodmenge haben. Auf diese Art erklärt er, wie unter den natürlichen Verhältnissen die kalten Wässer des schmelzenden Schnees, welche die höher gelegenen Theile der Gebirge bespülen, Alles übrige gleichgesetzt, weniger Jod enthalten müssen, während die warmen Wässer und insbesondere die alkalischen, gewöhnlich eine grössere Menge als gewöhnliches Wasser enthalten.

Der vierte Theil der Untersuchungen C.'s bezweckt die Beziehung zwischen den vorstehenden Angaben, über die Verbreitung des Jods in den verschiedenen Gegenden und des Vorkommens des Kropfes und des Cretinismus in denselben festzustellen.

Kann man, fragt sich der Verfasser, wenn man die Summe des Jods kennt, welche in der Luft, den Wässern, dem Boden

und den Nahrungsmitteln vertheilt sind, nachweisen, dass es einen Zusammenhang giebt zwischen dem reichlichen Vorhandensein dieses Stoffes und der vollständigen Abwesenheit des Kropfes und des Cretinismus? zwischen seiner Verminderung und der entsprechenden Ausbildung dieser Krankheiten?

Diese Frage wird von C. bejahend beantwortet. Nach seiner Meinung ist also die Existenz des Kropfes und des Cretinismus wesentlich durch die Abwesenheit des Jods bedingt.

Nach dem Dafürhalten der Commission sind die Thatsachen, auf die er sie stützt, weder zahlreich genug, noch hinreichend beweisend, um jetzt schon ein genügend motivirtes Urtheil über diesen Gegenstand abzugeben.

Erwägt man z. B., wie ausserordentlich gering die Mengen von Jod sind, welche man in der Luft findet, wie ungewiss uns ferner die Versuche von C. noch lassen über die Art seines Vorkommens darin und über die Natur der Verbindungen, denen es angehört, so kann man wohl mit Recht bezweifeln, dass es in dieser Menge so wichtige Einflüsse äussern sollte.

Andrerseits weiss man, dass das Jod flüchtig ist, dass es bei Anwesenheit gewisser Körper insgesammt oder zum Theil in Freiheit gesetzt werden kann. Diess macht seine absolute Bestimmung unter den Umständen wenigstens, unter welchen C. operirt hat, sehr schwierig.

Aus diesem Grunde wird man daher in den Schlüssen sehr vorsichtig sein müssen, welche man aus den vergleichenden Analysen der Luft, der Wässer und der Nahrungsmittel ziehen kann, um daraus die Mengen von Jod herzuleiten, welche vom Menschen aufgenommen werden.

Man verdankt C. die Kenntniss einer wichtigen, heut unbestreitbaren Thatsache, die Verbreitung des Jods über unsere ganze Erdkugel, im Wasser, im Boden, in vielen Mineralien, in den organischen Substanzen.

Während C. seine fleissigen Untersuchungen verfolgte, bestätigten andere Chemiker seine Resultate durch besondere Beobachtungen. Die Akademie empfing in der Sitzung vom 22. April eine Note von Personne über die Existenz des Jods in der lungermannia pinguis (v. Linné). An dem nämlichen Tage zeigte Meyrac die Auffindung desselben in verschiedenen Oscillarien der warmen Quellen von Dax an. Einige andere, welche

sich mit der Aufklärung in Betreff des Kropfes und Cretinismus beschäftigen, suchen gleichfalls zu bestimmen, ob das Vorhandensein dieser Krankheiten von der Abwesenheit des Jods bedingt ist.

Arbeit von Marchand.

Die Akademie erhielt am letzten 2. Febr. eine Abhandlung von Marchand, Pharmaceut in Fécamp, unter dem Titel: *Ueber Trinkwässer und ihren Einfluss auf die endemische Ausbildung des Kropfes und Cretinismus.*

In dieser Abhandlung hat der Verfasser die Zusammensetzung der Trinkwässer von Fécamp sorgfältig untersucht, und die Veränderungen bestimmt, welche sie in den Verhältnissen der in ihnen gelösten Stoffe nach den Jahreszeiten erleiden; er giebt eine neue sehr detaillirte Analyse des Meerwassers.

Der wichtigste Gegenstand dieser Abhandlung ist die Nachweisung des Jods, ebenso des Brom in den Wässern verschiedener Brunnen, Quellen und Bäche; er hat diese Elemente ebenfalls im Meerwasser gefunden, endlich in Spuren im Regenwasser und Schnee. Marchand verfährt bei der Untersuchung des Jods und Broms anders als Chatin; das Wasser wird nicht verdampft oder vorher concentrirt; er wendet ungefähr 20 bis 40 Liter an; Jod und Brom fällt er direkt durch überschüssig hinzugesetztes salpetersaures Silber; der so erhaltene Niederschlag, welcher Jod-, Brom- und Chlorsilber enthält, wird in unterschwefligsaurem Natron gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Silber zu fällen; die Lösung dann mit doppeltkohlensaurem Kali übersättigt, welches die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure in Chlor-, Brom- und Jodkalium umwandelt; man verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol von 85 p. C. aus; dadurch werden Jod- und Bromkalium gelöst, die man nun durch die gewöhnlichen Reagentien erkennen und isoliren kann.

Dieses Verfahren erfordert beim Verdampfen der Lösung, deren Rückstand mit Alkohol behandelt werden muss, besondere Vorsicht; die Flüssigkeit muss vollständig verdampft werden, weil man sonst Gefahr laufen würde, in dem durch zurückgebliebenes Wasser geschwächten Alkohol eine geringe Menge

unterschwefligsauren Natrons zu lösen, dessen Anwesenheit die Reaction auf Jod hindern würde.

Andrerseits muss man eine Erhöhung der Temperatur über 75 Grad vermeiden, indem sonst in Folge möglicher Zersetzung des Jodkaliums bei Anwesenheit von unterschwefligsaurem Natron ein Theil Jod verloren gehen könnte. Bei diesem Verfahren, wie bei dem von C., muss man sich vor Verlust hüten; aber beide Verfahren unterstützen sich gegenseitig. Den Jodgehalt des Meerwassers fand Marchand zu 0,0092 Grm. Jodnatrium im Kilogrm.

Aus mehreren Versuchen, deren Resultate sich in seiner Abhandlung finden, schliesst Marchand, dass die Wässer der Arrondissements Havre, Saint-Valery, und überhaupt alle die, welche im Gebiet der obern Kreideformation liegen, Jod enthalten.

Er nimmt an, dass Jod und Brom aus den Wässern verschwinden können, indem sie unter dem Einfluss der vitalen Kräfte in die Pflanzen übergehen und dass der Kropf und der Cretinismus nicht dem Genusse kalk- oder magnesiahaltiger Wässer zugeschrieben werden dürfen, sondern allein von der Abwesenheit des Jods, welche aus seiner mehr oder weniger vollständigen Absorption durch die Pflanzen entspringt, bedingt ist.

Zufolge dieser Ansicht nimmt Marchand an, dass der Kropf und Cretinismus nur in sehr holzreichen Gegenden auftreten, deren Wässer eine grosse Menge von Pflanzen tränken.

Die Commission bedauert, dass eben so wichtige als positive Schlüsse nicht auf unbestreitbare Erfahrungen gestützt wurden.

Abhandlung von Dr. Niepce, 11. Mai 1852.

Die Abhandlung von Dr. Niepce, Arzt und Brunneninspector zu Allevard, führt den Titel: *Untersuchungen über das Jod in der Luft, in Wässern und in den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs,* in den Departements der Isère, der Hoch- und Niederalpen, so wie der Cevennen.

Diese Abhandlung beschäftigt sich mit der Untersuchung der Abhängigkeit des Kropfes und Cretinismus von dem Mangel an Jod in der Luft, im Wasser und in den Nahrungsmitteln.

Der Verf. bestätigt darin die von C. aus seinen eigenen Untersuchungen gezogenen Schlüsse: „Die Untersuchungen C.'s und die meinigen, sagt Dr. Niepce, haben zu fast identischen Resultaten geführt und beweisen unbedingt, dass in den sehr tiefen Thälern der Alpen das Jod vollständig mangelt."

Die Commission hat ihre Ansicht über die Untersuchungen C.'s schon ausgesprochen; was nun die von Dr. N. betrifft, welcher die Sache des Kropfes und Cretinismus vom medicinischen Standpunkte aus betrachtet, so glaubt sie, dass die chemischen Versuche, auf welche er sich stützt, nicht mit den nöthigen Details angegeben worden sind, um die allgemeine Frage über die ungleichmässige Vertheilung des Jods und überhaupt über die Beziehung zwischen der Existenz des Kropfes und der Abwesenheit jenes Körpers festzustellen.

Bemerkungen von Thenard über den Zustand, in welchem sich das Jod in der Luft findet.

Chatin ist der Ansicht, dass sich das Jod dampfförmig in der Luft vorfindet. Die Versuche, welche er zur Begründung seiner Ansicht citirt, vermögen aber diese wichtige Frage nicht zu lösen.

Man findet in der Luft eine grosse Menge organischer Theilchen, welche Jod enthalten, entweder im Zustande des Jodnatrium, oder verbunden mit den Elementen der organischen Substanz.

Daraus geht deutlich hervor, dass wenigstens ein Theil des von C. aus der atmosphärischen Luft gewonnenen Jods aus diesen Theilchen stammt.

Leitet man mehrere tausend Liter Luft durch einen Liebig'schen Apparat, so erhält man Jod und noch mehr Chlor in Verbindung mit Natrium; sollte diess nicht zu der Ansicht veranlassen, dass das Jod in den meisten organischen Stoffen, welche es enthalten, an Natrium gebunden ist?

C. beantwortet diesen Einwurf, indem er sagt, dass das Regenwasser reicher an Jod ist, als alle andern Wässer. Diess muss jedoch so sein, denn während des Herabfallens ist es mit einer sehr grossen Menge organischer Theilchen in Berührung gekommen, denen es mehr oder weniger Jodnatrium entziehen

konnte; für diese Ansicht spricht die gleichzeitige Anwesenheit sehr merklicher Mengen Chlornatrium.

Es müssen daher neue Versuche angestellt werden. Vor längerer Zeit schon habe ich C. deren einige angegeben, welche mir zur Lösung der Frage am geeignetsten erscheinen. Man müsste sich vollkommen jodfreie Metalle verschaffen, in Blechen, in Drähten oder in kleinen Körnern, und sie lange Zeit hin durch an einem hohen und von Wohnungen entfernten Orte der Luft aussetzen. Eisen, Zink, Zinn, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber würden zu diesen Versuchen sehr passend sein. Die Versuche müssten wenigstens doppelt angestellt werden, in dem einen Falle müssten sie vor Regen geschützt sein, im andern nicht. Es wäre selbst zweckmässig, sie mit Jodnatrium- und Jodkaliumlösung in Berührung zu bringen, um zu erfahren, ob sie sich mit Jod verbinden. Der Zustand des Metalls müsste von Monat zu Monat untersucht werden.

Nähme das Metall kein Jod auf, so würde die Luft kein dampfförmiges Jod enthalten, denn man weiss, dass Joddampf alle diese Metalle angreift; übrigens könnte man sich davon überzeugen, indem man sie mit immer erneuerter Luft in Berührung bringt, welche eine sehr kleine Menge Jod enthält.

Hätte sich im Gegentheil Jod mit dem Metall verbunden, so müsste man untersuchen, ob das Jod nicht von Jodnatrium herrührte, das in dem Wasser enthalten sein könnte, welches die Temperaturveränderungen der Luft auf das Metall selbst niederschlagen.

LXXIII.

Ueber ein neues Vorkommen von Selenquecksilber auf dem Harze.

Von

Bruno Kerl,

Hüttenmeister und Lehrer an der Bergschule in Clausthal.

(Aus d. berg u. hüttenmännischen Zeitung 1852, No. 47.)

Folgende Vorkommnisse von selenhaltigen Mineralien am Harze waren bislang bekannt:

1. Auf der jetzt eingestellten Grube Lorenz bei Clausthal.
Selenbleikobalt nach Stromeyer (Pogg. Ann. II, 403) und H. Rose (ibid. III, 281.)

	Stromeyer.	Rose.	
Blei	70,98	63,92	
Kobalt	0,83	3,14	Nach Rose $CoSe_2 + 6PbSe$.
Eisen	—	0,45	
Selen	28,11	31,42	
	99,92	98,93	

Selenblei (Beudant's Clausthalie).

2. Auf den Eisensteinsgruben Caroline und Weintraube bei Lerbach.
Selenblei und *Selenquecksilberblei* (Zimmermanns Harzgeb. I, 206.)

3. Auf der Grube Felicitas zu St. Andreasberg.
Selenblei (Zimmerm. c. I.)

4. Im Rammelsberge bei Goslar.
Selenhaltige Kupfer- und Schwefelkiese. In den Erzen selbst lässt sich das Selen nicht nachweisen, wohl aber in dem rothen Bodensatze, welcher sich, bei Verwendung derselben zur Darstellung von concentrirter Schwefelsäure, in den Bleikammern der Schwefelsäurefabrik zu *Oker* absetzt. Der Apotheker Sandorfie in Harzburg hat in diesem Schlamme zuerst das Selen nachgewiesen und Otto stellte daraus 4 Procent Selen dar (Annal. d. Chem. u. Pharm. XLII, 345). In der Mitte der Bleikammern pflegt der Schlamm selenreicher zu sein, als an den Wänden, von denen schwefelsaures Bleioxyd herabfliesst. Das Selen geht auch zum Theil in mechanischer Auflösung in die Schwefelsäure über, und wird daraus beim Verdünnen mit Wasser neben schwefelsaurem Bleioxyd ausgeschieden.

5. Auf dem Hauptschachte und Eskeborner Stollen zu Tilkerode.
Selenblei nach H. Rose (Pogg. Ann. II, 415; III, 281).

Blei	71,81
Selen	27,59 PbSe.
	99,40

Selenkupferblei (II.) und *Selenbleikupfer* (I.) nach H. Rose (ibid. III, 290).

	I.	II.	
Blei	47,43	59,67	
Kupfer	15,45	7,86	I. PbSe + CuSe
Silber	1,29	—	II. 2PbSe + CuSe
Eisen	—	0,33	
Eisen und Blei	2,08	0,44	
Selen	34,26	29,96	
Unzerlegtes Fossil	—	1,00	
	100,51	99,26	

Selenquecksilberblei (I.) und *Selenbleiquecksilber* (II.) nach H. Rose (ibid. III, 290).

	I.	II.	
Quecksilber	44,69	16,94	
Blei	27,33	55,84	Gemenge von HgSe und PbSe
Selen	27,98	24,97	in verschiedenen Verhältnissen.
	100,00	97,75	

Selensilberblei nach G. Rose (ibid. XIV, 471) und *Selenbleisilber* nach Rammelsberg (dess. Handwörterb. 2. Suppl. S. 135).

	I.	II.
Silber	65,56	11,67
Blei	4,91	60,15
Selen	29,53	26,52

Unter den Selenfossilien von Tilkerode hat Zinken noch *bleiisches Selenkupferquecksilber* und *Selenkupferquecksilber* bemerkt (berg- u. hüttenm. Zeitg. 1. Jahrg. No. 24), das früher für *Selenpalladium* gehaltene Mineral aber, welches auf gediegenem Golde vorkommt, als gediegenes Palladium erkannt (Pogg. Ann. XVI, 491).

6. Grube Brummerjahn und Vordere Jeremiashöhe bei Zorge.

Selenblei PbSe, nach Jordan auch $PbSe_2$ und *Selenquecksilberblei* (ibid. III, 271).

Im Monate August d. J. hat der Scheidsteiger Mummenthey zwischen den auf der Halde aufgestürzten Kupferkies führenden Erzen der Grube Charlotte bei Clausthal ein eigenthümliches Erz bemerkt, welches dann in der Grube anstehend gefunden, vom Assessor F. A. Römer als eine Selenquecksilberverbindung angesprochen und nach meiner unten folgenden Analyse reines *Selenquecksilber* ist. Dasselbe kommt auf der

genannten Grube in der Sohle des Tiefen Georgstollens in dem Uebersichbrechen auf dem ersten Bogentrum vor, und scheint eine trumförmige Einlagerung in demselben zu bilden. Das Selenerztrum hat dasselbe Streichen aber ein flacheres Fallen, als das Bogentrum, welches reinen Kupferkies ohne Bleiglanz führt, und scheint in der Länge gegen Abend fortzusetzen; in der Tiefe und im Streichen ist dasselbe noch nicht untersucht, jedoch spitzen sich die mit Kupferkies, etwas Quarz und Kalkspath und einer grauen Ganggrauwacke vorkommenden Trümchen allmählich aus. Exemplare davon sind in der Mineralien-Niederlage der Königl. Bergschule in Clausthal käuflich zu erhalten.

Aeussere Eigenschaften.

Das derb vorkommende Mineral hat eine dunkelbleigraue fahlerzähnliche Farbe, starken Metallglanz, muschligen bis unebenen Bruch, unveränderten Strich und eine zwischen Kalkspath und Gyps liegende Härte; zeigt keine deutlichen Spaltungsflächen, ist etwas spröde und sehr innig mit Quarzkörnchen gemengt, welche Beimengung ein Schwanken des spec. Gewichts zwischen 7,1 und 7,37 veranlasst. Kupferkies zuweilen deutlich sichtbar eingesprengt.

Qualitative Analyse.

In der einseitig geschlossenen Glasröhre zerknistern kleine Stückchen, blähen sich dann auf und schmelzen und verflüchtigen sich, wenn sie rein sind, vollständig. Es entsteht ein schwarzes Sublimat, in weiterer Entfernung von der Probe aber ein braunrothes. Unreine Stückchen lassen einen geringen Rückstand, welcher der Boraxperle die Eisenfarbe ertheilt, ohne sich ganz darin aufzulösen (Quarz). Erhitzt man die Probe mit Soda, so kommen Quecksilberkügelchen in Menge zum Vorschein.

Beim Erhitzen des Minerals in der offenen Glasröhre bildet sich, unter Entwicklung eines starken Selengeruchs, in einiger Entfernung von der Probe ein schwarzes Sublimat, welchem ein rothbraunes und weisses folgt. Letzteres (selenigsaures Quecksilberoxyd) bildet, ähnlich wie die tellurige Säure, zuweilen Tröpfchen.

Auf Kohle verflüchtigt sich die Substanz mit azurblauer Flammenfärbung und giebt einen stahlartigen, etwas metallisch glänzenden Beschlag, welcher von einem dunkelbraunen umgeben ist, und mit der Reductionsflamme angeblasen mit azurblauem Scheine verschwindet. Ein Geruch nach schwefliger Säure liess sich nicht entdecken, auch zeigte sich kein gelber Bleibeschlag.

Hieraus geht hervor, dass das Mineral nur *Quecksilber, Selen* und eine geringe Menge *Eisen* enthält. Um es auf *Schwefel* zu prüfen, wurde eine Probe mit Salpeter und Soda zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse ausgelaugt, und die erhaltene concentrirte Lösung bis zum Aufhören des Chlorgeruches mit Salzsäure gekocht, um alle Selensäure in selenige Säure überzuführen. Diese wird in saurer Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt, während die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen wird. Es entstand nur eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryt, was auf einen geringen Schwefelgehalt deutet.

In Salzsäure und kalter Salpetersäure ist das Mineral unlöslich, etwas löslich in kochender Salpetersäure. Verdünntes Königswasser wirkt in der Kälte wenig ein, zersetzt aber das Erz beim Kochen vollständig, anfangs unter Abscheidung grauer Flocken; in concentrirtem kalten Königswasser tritt eine momentane Zersetzung unter Abscheidung von rothem Selen ein, welches sich aber beim Erhitzen ganz auflöst. Mit Chlorgas in der Kälte behandelt, wird das Mineral nicht angegriffen, wohl aber beim schwachen Erhitzen unter Bildung von flüchtigen Chloriden. Der quarzige Rückstand zeigt, auf nassem Wege untersucht, meist nur Eisen, auch wohl Kupfer in geringen Spuren an.

Quantitative Analyse.

0,817 und 0,767 Grm. Mineral wurden in kleinen Stückchen unter denjenigen Vorsichtsmaassregeln mit Chlorgas behandelt, welche H. Rose in seinem Handb. d. analyt. Chemie II, 477 empfiehlt, um das Selen vollständig in Selensäure überzuführen. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure blieb Quarz ungelöst, während das Eisen in Lösung ging und als Oxyd bestimmt wurde.

Die Auflösung der flüchtigen Chlorverbindungen des Quecksilbers und Selens, welche nur eine Spur Eisen und keinen

ausgeschiedenen Schwefel oder Selen enthielt, wurde mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt, der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem und selensaurem Baryt abfiltrirt, geglüht, gewogen und bei schwacher Glühhitze nach Berzelius Methode mit Wasserstoffgas behandelt, durch welches bei dieser Temperatur nur der selensaure, nicht aber der schwefelsaure Baryt reducirt wird. In der Glasröhre bildet sich hierbei ein Anflug von rothem Selen. Man löst das Selenbaryum vom schwefelsauren Baryt durch Kochen mit Salzsäure unter einer gut ziehenden Esse weg, glüht den von beigemengtem Selen rothgefärbten schwefelsauren Baryt, wobei sich das Selen verflüchtigt, wägt und zieht das gefundene Gewicht von dem summarischen Gewicht des angewandten selensauren und schwefelsauren Baryts ab. Es ergiebt sich alsdann das Gewicht des selensauren Baryts, aus welchem man den Selengehalt, sowie aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefelgehalt berechnen kann. Nachdem die vom selensauren und schwefelsauren Baryt abfiltrirte quecksilberhaltige Flüssigkeit noch auf einen Rückhalt an Selen geprüft worden, wurde die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure ausgefällt, der niedergeschlagene schwefelsaure Baryt, welcher Quecksilber hartnäckig zurückhält, mit Salzsäure gekocht und aus den vereinigten Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das Schwefelquecksilber bestimmte man auf einem gewogenen Filter und berechnete daraus den Quecksilbergehalt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.
Quecksilber	65,52	72,26
Selen	21,28	24,05
Eisen	2,14	0,45
Schwefel	0,35	0,12
Quarziger Rückstand	20,28	2,86
	99,57	99,74

oder wenn man den quarzigen Rückstand, so wie den Eisen- und Schwefelgehalt (ohne Zweifel von eingemengtem Kies herrührend) als nicht zum Wesen des Minerals gehörig unbeachtet lässt,

	I.	II.
Quecksilber	75,11	74,82
Selen	24,39	24,90
	99,50	99,72

was dem atomistischen Verhältnisse von 1 Se zu 1,21 und 1,18 Hg, also nahe der Formel

HgSe

entspricht.

Dieses Vorkommen von *reinem Selenquecksilber* ist um so beachtenswerther, weil dasselbe, wie die mineralogischen Handbücher ausweisen, noch nicht weiter gefunden, oder doch das Vorkommen desselben nicht bestätigt worden ist. In letzterer Beziehung dürfte anzuführen sein, dass (nach Berzelius Jahresber. IX, 184) Tiemann in einer verlassenen Grube auf dem nördlichen Harze ein flüchtiges Selenmetall gefunden hat, welches er für gediegen Selen hielt, Marx dagegen für Selenquecksilber. Die mit diesem Namen bezeichneten, von Kersten (Kastner's Arch. XIV, 127) und H. Rose (Pogg. Ann. XLVI, 315) untersuchten Mineralien enthalten noch als wesentlichen Bestandtheil Schwefel. So besteht nach Rose das Selenmercur von San Onofre in Mexiko aus 82,8 Quecksilber, 10,6 Schwefel und 6,6 Selen oder HgSe + 4HgS.

LXXIV.

Notizen.

1) Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie.

In Knapp's Lehrb. d. chem. Technologie, Bd. II, p. 276 sind bei Gelegenheit der Natur der Hefe und ihrer Zusammensetzung die von mir (dies. Journ. XLV, p. 249) erhaltenen analytischen Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Ober- und Unterhefe, irrthümlich verwechselt, so dass bei der Oberhefe meine Analyse der Unterhefe steht und umgekehrt. Da Knapp's Werk von vielen Schriftstellern benutzt wird, so sind diese Angaben in verschiedene wissenschaftliche und technische Werke übergegangen. Meine Analyse der Unterhefe ist, so viel mir bekannt, die einzige, die je angestellt worden ist, daher findet sich in allen denjenigen Büchern, bei deren Bearbeitung Knapp's Technologie zu Rathe gezogen wurde, anstatt der Zusammensetzung der Unterhefe die der Oberhefe angegeben. Die De-

duction Knapp's (a. a. O. p. 277): „die vergleichenden Analysen von Schlossberger und Wagner deuten darauf hin, dass die Unterhefe die sauerstoffreichste ist" ist in Folge des erwähnten Druckfehlers eine irrige.

Nürnberg. Prof. Dr. R. Wagner.

---

2) Alte Cemente.

Pauli (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 93) hat zwei *Cemente* analysirt, welche Kalksteine zu Pflaster vereinigten und aus Athen und Piräus entlehnt waren.

A. Cement aus Athen. Ziegelroth, sehr hart. Nicht homogen, kleine Quarzsteinchen darin.

B. Cement aus Piräus. Dunkelbraunroth mit einzelnen schwärzeren Punkten, etwas weniger hart und fest. Brauste mit Säuren.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	A.	B.
Sand	31,71	4,70
Ċa	34,36	15,00
Ṁg	1,16	0,35
F̈e	1,94	Ḟe 57,48
M̈	3,02	2,38
P̈	0,5	0,17
S̈i	3,85	9,43
C̈	22,19	9,33
Ḣ	1,27	1,16

---

3) Ueber die Essigmutter

theilt D. Thomson (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 89) Folgendes mit: Er hatte 12 Pfd. Zucker in 2 Gallonen Wasser mit Hefe und einigen Brodkrumen der Essiggährung längere Zeit unterworfen und erhielt endlich am Boden des Gefässes eine grosse Menge einer gelatinösen Masse, Essigmutter, welche aus an einander gelagerten Kugeln, ähnlich denen des Hefenpilzes, und nach sorgfältigem Auswaschen und Auspressen aus

94,530 p. C. Wasser,
5,134 „ organ. Substanz,
0,336 „ Alkalisalze

bestand. In Zuckerwasser vermehrt sich die Pflanze ausserordentlich schnell. Sie bewirkt bei Luftzutritt in Zuckerwasserlösungen Alkohol- und Essiggährung, bei Luftabschluss bildet sich Kohlensäure und Alkohol.

Die vortheilhaftesten Bedingungen, unter denen die Essigmutter in der Essiggährung anzuwenden ist, sind ein flaches mit der Syruplösung gefülltes Gefäss, in welchem die Essigmutter immer nahe der Oberfläche sich befindet.

Th. schreibt die schnelle Wirkung der einsaugenden Oberfläche der Pflanzenzellen zu. Er hält die Pflanze selbst für ein Derivat (?) der Hefenpflanze.

---

4) Ueber das Oel des Squalus maximus.

In der Bai von Galway (westl. Irrland) wird jedes Frühjahr eine grosse Anzahl von Pferdehaien — von den Fischern Sonnenfisch genannt — gefangen, deren Lebern ungefähr 80 p. C. Oel von 0,87 — 0,876 spec. Gewicht, schwach gelblicher Farbe und unangenehmem Fischgeruch liefern. Das Oel erstarrt nicht einige Grade unter 0° und brennt mit ausnehmend heller Flamme ohne die Dochte zu verschmieren. Es siedet ein wenig unter dem Kochpunkte des Quecksilbers und liefert als Destillat ein leicht gelbes Oel mit starkem Akroleingeruch, ohne dass sich Fettsäure bildet. Ronalds (Chem. Gaz. Oct. 1852, 420) fand die procentige Zusammensetzung des Oels zu

C 82,77
H 12,96
O 4,27

Die Versuche zur Darstellung der Oleinsäure daraus gaben bisher kein befriedigendes Resultat und es ist daher wahrscheinlich, dass eine andere Säure in dem Oel enthalten ist.

---

5) Ueber Stickstoffeisen

hat H. L. Buff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 375) einige Versuche angestellt, aus denen er das Resultat zieht, dass der Stickstoffgehalt, den Eisen beim Glühen in Ammoniakgas aufnimmt, von seinem Kohlenstoffgehalt abhängig sei. Eisendraht

nahm bis gegen 6 p. C. Stickstoff auf und verminderte dabei sein spec. Gewicht von 7,416 auf 7,145. Eisenoxyd, durch Fällung bereitet, reducirte sich in einem Strom Ammoniakgas und enthielt dann 0,079 p. C. Stickstoff. Ein eben solches Eisenoxyd, in einem Strom Kohlenoxydgas geglüht, nahm 1,8 p. C. Kohlenstoff und dann in Ammoniakgas geglüht 1,159 p. C. Stickstoff auf, indem es seine tief schwarze Farbe mit einer grauweissen vertauschte.

6) Strontianocalcit

ist nach Genth (Sill. Journ. XIV, 280) eine neue Mineralspecies von Girgenti, wo sie aber nur selten, mit Cölestin und Schwefel vereinigt, vorkommt. Krystallform und Spaltbarkeit wie die des Kalkspaths, secundäre Form ein spitzes Rhomboeder von 65°50′. In kugeligen Massen vereinigt, farblos, glasglänzend und durchsichtig oder weiss und durchscheinend perlmutterglänzend. Zeigt vor dem Löthrohr glänzendes Licht und schwach carmoisinrothe Flamme. Quantitativ konnte die Zusammensetzung wegen Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

7) Oxaläther

muss sich bei Behandlung des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure behufs Aldehyddarstellung bilden, denn Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 330) fand, dass das aus dem rohen Aldehyd dargestellte Aldehydammoniak Oxamid enthielt. Der Oxaläther, aus welchem das Oxamid entstand, muss demnach ein Oxydationsprodukt von Alkohol sein, da der zum Versuch angewendete Alkohol frei von Fuselöl war.

8) Zur Darstellung der Molybdänsäure aus dem Gelbbleierz

schlägt Elbers (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 215) folgendes wohlfeile Verfahren vor: Man digerirt 1 Theil des fein gepulverten Erzes mit $1^1/_4$ Th. engl. Schwefelsäure auf dem Sandbade bis eine davon genommene Probe beim Uebergiessen mit Wasser einen vollkommen weissen Rückstand lässt. Die blaue breiartige Masse wird mit viel Wasser verdünnt und durch Decantation ausgewaschen. Das filtrirte Waschwasser wird mit Salpetersäure versetzt, eingedampft bis Schwefelsäure abraucht und

der weisse Niederschlag, der dabei entsteht, mit Wasser übergossen und ausgewaschen, zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser. Dabei erhielt E. 17,4 p. C. Molybdänsäure. Wird das gelbliche Waschwasser für sich weiter eingedampft und eben so behandelt, so erhält man aus ihm noch 6,8 p. C. Säure und aus dem letzten Wasser noch 4,9 p. C. Die so erhaltene Molybdänsäure ist frei von Phosphorsäure und das Gelbbleierz ist durch Schwefelsäure vollkommen zersetzt.

Die Angaben von Svanberg und Struve,*) dass die mit Phosphorsäure verunreinigte Molybdänsäure nur durch Umwandlung in Schwefelmolybdän von der Phosphorsäure völlig befreit werden könne, fand E. nicht bestätigt; er erhielt durch Krystallisation von phosphorsäurehaltigem Ammoniaksalz immer ein von Phosphorsäure freies Salz.

Vergleicht man die Methoden von Delffs**) und die ältere von Christl (durch Schmelzen mit $\dot{N}a\ddot{C}$), so giebt die oben erwähnte die meiste Ausbeute.

---

9) *Molybdänsäure aus Gelbbleierz.*

Auf Buchner's Veranlassung (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIII, 320) hat Mahla aus dem Gelbbleierz von Garnisch (Bayrisches Hochland), welches 5—7 p. C. Molybdänsäure enthält, das Molybdän auf vortheilhafte Weise abzuscheiden versucht und zwar vermittelst Chlor. Er vermischte das fein zerpulverte Mineral mit seinem gleichen Gewicht Kienruss und glühte das Gemenge in einer weiten Glasröhre, die mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung stand, unter Darüberleiten eines Stroms trocknen Chlorgases. Das Glühen darf erst beginnen, wenn alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, sonst bildet sich das weisse Sublimat $\dot{M}oCl_3 + 2\dot{M}o$, welches die Ableitungsröhre leicht verstopft.

In der Vorlage verdichten sich graubraune Flocken von Molybdänchlorid, $\dot{M}oCl_2$, welches in Alkohol gelöst wird, um es von einer geringen Menge Chlorblei zu befreien. Die alkoholische Lösung zur Trockne gedampft und mit Salpetersäure behandelt, liefert eine reine Molybdänsäure.

Die Ausbeute soll sehr reich sein, indem der Rückstand vom Glühen nur noch Spuren von Molybdän zeigt.

---

*) S. dies. Journ. XLIV, 264, 300.
**) S. dies. Journ. LVI, 253.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1852.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LV—LVII.

A.

Acetstannäthyl, Löwig, LVII, 398 u. 420.
Achmit, über denselben, R. Hermann LVII, 279.
Aedelforsit, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
Aegypter, Chemie der alten Aegypter, Herapath LVII, 308.
Aegyrin, R. Hermann LVII, 205.
Aepfelsäure in den Beeren von Hippophaë rhamnoides LV, 191.
Aequivalent des Phosphors, Jacquelain LV, 203; der Talkerde, Bahr LVI, 310 und Scheerer LVI, 489; des Platins und Baryums, Andrews LVII, 377.
Aethalon, über dasselbe, Piria LV, 321.
Aetherbildung, über dieselbe, Williamson LV, 257.
Aethstannäthyl, Löwig LVII, 405 u. 426.
Aethylbasen, Darstellung derselben mittelst Chlorwasserstoffammoniak, Berthelot LVI, 463.
Aethylquecksilberverbindung, von Sobrero u. Selmi, W. Knop LVI, 312.
Albumin, über dasselbe, N. Lieberkühn LVII, 352.
Alkalien, Einwirkung derselben auf den Zucker, Michaelis LVI, 411.
Alkalische Erden, Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf dieselben, H. Rose LVI, 408; Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit denselben, H. Rose LVII, 273.
Alkaloide, Beitrag zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen derselben, Hinterberger LVI, 144.
Alkohol, Wirkung des salpetersauren Quecksilberoxyds auf denselben, Gerhardt LV, 43; Einwirkung der Rothglühhitze auf denselben, Berthelot LV, 76; Entwässerung desselben, Gorgeu LV, 114: Einwirkung der Säuren, der Wärme, der Chlorüre, der Alkali- und Erdmetalle auf denselben, Berthelot LVI, 463.
Aloe, über die flüssige socotrinische, Pereira LVII, 36.
Amide, über Verbindungen einiger derselben, Dessaignes LV, 432.
Ammoniak, Einwirkung desselben auf den Fettsäure-Aether, Rowney LV, 325; neues Reagens auf dasselbe u. Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben, Sonnenschein LVI, 302; leichte Zersetzung desselben, Bonet y Bonfill LVI, 382; Zusammensetzung und Krystallform der Carbonate desselben, Saint-Claire Deville LVII, 117; qualitative Bestimmung desselben, Einbrodt LVII, 180; Ausziehung des Kupfers mit demselben, Barruel LVII, 122; dass es kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes sei, Michaelis LVII, 182; Einwirkung desselben auf Amylbioxysulfocarbonat, Johnson LVII, 253.

Ammoniak-Alaun, Löslichkeit, Pohl LVI, 217.
Ammoniakkobaltsalze, Fremy LVII, 85.
Amphibol, R. Hermann LVII, 205.
Amygdalin, Gährungsversuch mit demselben, Ranke LVI, 16; Umwandlung desselben im Organismus, Ranke LV, 17.
Amylonbläschen, über die des Weizenkorns, O. Maschke LVI, 400.
Amyloxyd, kohlensaures, Darstellung desselben, Madlock LVII, 251.
Amyrin, über dasselbe, Baup LV, 88.
Anderson, Thom., über einige der krystallinischen Verbindungen des Opiums LVII, 358.
Andrews, Entdeckung einer geringen Menge Natrons durch polarisirtes Licht LVII, 376; neue Varietät von Magneteisenstein LVII, 376; Atomgewichte des Platins und Baryums LVII, 377.
Ansell, G. F., qualitative Trennung von Zinn, Antimon und Arsen LVII, 310.
Anthranilsäure, Ueberführung derselben in Salicylsäure, Gerland LVII, 252.
Antimon-Mineral aus der Provinz Constantine, Untersuchung desselben, Cumenge LVI, 254.
Antimonsäure, Verbindungen derselben mit Basen, Heffter LVII, 39 und 313.
Antophyllit, R. Hermann LVII, 209.
Apatit, Analyse von Rammelsberg LV, 486.
Arabische Farben, des 15. Jahrhunderts aus der Alhambra, über die chemische Zusammensetzung derselben, Persoz u. Collomb LVI, 252.
Arbol-a-brea, Harze desselben, Sam. Baup LV, 83.
Arfvedsonit, R. Hermann LVII, 205.
Arsenige Säure, über die glasartige, Brame LV, 106.
Arsenigsaure Salze, neue, Girard LVII, 46.
Arsenik, Auffindung desselben, Andr. Fyfe LV, 103; über das Verfahren, dasselbe als Chlorarsen von organischen Substanzen zu trennen, van Kerckhoff LVI, 395; qualitative Bestimmung von Zinn, Antimon, Arsen LVII, 63 u. Ansell LVII, 310.
Arseniknickel, Analyse, Rammelsberg LV, 486.
Arsensaure Ammon-Magnesia, Löslichkeit derselben, Fresenius LVI, 33.
Asbest, R. Hermann LVII, 207.
Asparagin, über einige Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 437.
Asparaginsäure, Basicität derselben, Laurent LV, 61.
Aspertannsäure, über dieselbe, Schwarz LV, 399.
Asperula odorata, über das Kraut derselben, Rob. Schwarz LV, 398.
Atmosphäre, Anwesenheit freier Salpetersäure in derselben, Schönbein LV, 14.
Atmosphärilien, die durch dieselben bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine, Ebelmen LV, 175.
Atomgewichte der einfachen Körper, Bemerkungen über dieselben, Erdmann LV, 193.

Atomgewichtszahlen, Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten, Rücker LVII, 58.
Augit, Rammelsberg LV, 486 u. R. Hermann LVII, 203.

B.

Baer, W., über den Pimelit LV, 49 u. LV, 121.
Bahr, Atomgewicht der Talkerde LVI, 310.
Balarüc, Analyse des Wassers desselben, de Serres u. Figuier LV, 312.
Barreswil u. Rilliet, Einwirkung des Chlorzinks auf Cellulose LVI, 58.
Barruel, Germain, Ausziehung des Kupfers mittelst Ammoniak LVII, 122.
Baryt, Einwirkung desselben auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr, Chapman LVII, 269.
Basicität der Asparaginsäure, Laurent LV, 61.
Basisch chromsaures Ammoniak, Pohl LVI, 63.
Bassiasäure, über dieselbe, Crowder LVII, 292.
Batrachier, über das in den Hautpusteln derselben enthaltene Gift, Gratiolet u. Cloez LVI, 468.
Baumwolle, Verbindung derselben mit Alkalien, Gladstone LVI, 247.
Baup, Sam., über einige Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure LV, 34; über die Harze des Arbol-a-brea und des Elemi LV, 83.
Bealey, A., über ein Zinnobererz aus Neu-Almaden in Californien LV, 234.
Becquerel, künstliche Darstellung mehrerer Mineralien LV, 337; über die durch Berührung der festen und flüssigen Körper hervorgerufenen chemischen Wirkungen LVI, 471.
Benzamid, verschiedene Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 435.
Berberin, im Columboholz Ceylons, Perrins LVII, 248.
Berberin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LVI, 147.
Berthelot, Marcellin, Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure LV, 76; über die Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf das Terpenthinöl und sein Hydrat; Darstellung von Aethylbasen mittelst Chlorwasserstoffammoniak LVI, 463.
Beryllkrystalle, ungeheure, LVI. 320.
Bicarbonate der Alkalien, Einfluss derselben auf die alkalischen Erden, H. Rose LVI, 408.
Bineau, chemische Zusammensetzung der Regenwässer, welche im Winter 1851—52 auf dem Observatorium von Lyon aufgefangen wurden LV, 476.
Bingham, über den Gebrauch des Collodium in der Photographie LVI, 485.
Biot, Bemerkungen in Betreff der Umwandlung des Populins in Salicin LVI, 56.

Bismaethyl, ein neues wismuthhaltiges organisches Radikal, Breed LVI, 341.

Bittermandelöl, Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus demselben, Robson LV, 245; Mittel zur Erkennung der Reinheit desselben, Redwood LVII, 190.

Bitterstoff, der Physalis Alkekengi, Dessaignes u. Chautard LV, 323.

Blake, W. P., Prüfung des angeblichen Chlorits aus der Grafschaft Chester in Pensylvanien, in optischer Beziehung und vor dem Löthrohre LV, 121 u. LVI, 313.

Blei, Gewinnung desselben aus schwefelsaurem Blei, Völckel LVII, 382.

Bleicarbonate, Zusammensetzung und Eigenschaften derselben, Philipps LV, 224.

Bleihornerz, über dasselbe, Rammelsberg LV, 447.

Bleilasur, aus Nassau, Sandberger LV, 508.

Bleiweiss, Zusammensetzung und Eigenschaften desselben, Philipps LV, 224.

Blondeau, Ch., über die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source LVII, 244.

Blut, rother Farbstoff desselben, Verdeil LV, 187; Käsestoff in demselben, Moleschott LV, 237; Kupfergehalt des Blutes von Limulus Cyclops, Genth LV, 319; Untersuchungen über dasselbe, Lecanu LVII, 353.

Blutkörperchen, über die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile desselben, Lehmann LVI, 65.

Blutkrystallisation, über dieselbe Funke LVI, 193 u. 384.

Bobierre, über die Veränderungen der Bronzen, welche zum Beschlagen der Schiffe dienen LVI, 482.

Bodenarten, Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten, Verdeil u. Risler LVII, 112.

Bohnerze, Vanadgehalt einiger Württembergischer Bohnerze, A. Müller LVII, 124.

Bonet y Bonfill, leichte Zersetzung des Ammoniaks. Neue Quelle von reinem Wasserstoff zur Reduction von Metalloxyden LVI, 382.

Borsäure, Vorkommen im Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden, Fresenius LV, 163; in der Aachner Kaiserquelle, Wildenstein LV, 165; Verhalten des Wassers gegen dieselbe in borsauren Salzen, H. Rose LVII, 126; Verbindungen derselben u. des Wassers mit den alkalischen Erden u. der Magnesia, H. Rose LVII, 271.

Borsaure Salze, Verhalten des Wassers gegen Borsäure in borsauren Salzen, H. Rose LVII, 126.

Boucard, s. Thomas.

Bouilhet, H., über das Doppelcyanür von Kalium u. Silber u. über seine Rolle bei der electrochemischen Versilberung LV, 169.

Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund, Pohl LVI, 180.

Boutron-Charlard u. Henry, Analyse des Wassers des todten Meeres u. des Jordans LVI, 57.
Brame, Ch., über die Krystallisation des Schwefels, dessen Durchsichtigkeit im compacten Zustande, u. über die glasartige arsenige Säure LV, 106.
Braunstein, Prüfung desselben mittelst chromsauren Kali's, Schabus LV, 359.
Braunkohlen, Aschenbestandtheile u. Destillationsprodukte derselben, Kremers LV, 125; über einige eigenthümliche wachshaltige, L. Brückner LVII, 1.
Breed, über die Phosphorsäure im normalen Menschenharn LVI, 251; über Bismaethyl LVI, 341.
Breidin, über dasselbe, Baup LV, 91.
Brein, über dasselbe, Baup LV, 89.
Breislakit, R. Hermann LVII, 203.
Brewsterit, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
Brom, Trennung von Jod LVI, 245.
Bromsaures Kali, Löslichkeit, Pohl LVI, 215.
Bromüre, Trennung derselben von beigemischtem Jod oder Jodüren, Grange LV, 167.
Bronzen, Veränderungen derer, welche zum Beschlagen der Schiffe angewandt werden, Bobierre LVI, 482.
Brucin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LVI, 146.
Brückner, Ludwig, über einige eigenthümliche wachshaltige Braunkohlen LVII, 1.
Bryoidin, über dasselbe, Baup LV, 90.
Buckton, G. B., über eine neue Reihe Doppelchloride, welche Diplatosammonium enthalten LVII, 366.
Buff, über Stickstoffeisen LVII, 478.
Bunsen, Vulkanische Exhalationen LVI, 53.
Bunte Flammen, Erzeugung derselben durch schiesspulverähnliche Mischungen LV, 250.
Bussy, Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen des Jods LVII, 460.
Butter, Bereitung derselben, Chalambel LV, 188.
Buttlerow, Alex., über die oxydirende Wirkung der Osmiumsäure auf organische Körper LVI, 271.
Butylalkohol, über denselben, Ad. Wurtz LVII, 305.
Butyramid, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.

C.

Cadmium, Verkauf von demselben LVI, 188.
Cadmiumoxyd, krystallisirtes, Werther LV, 118; Verbindungen desselben mit Kohlensäure, H. Rose LV, 458.
Caffeïn-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LVI, 149.
Cahours, Aug., eine neue aus dem Piperin abgeleitete Base LVI, 203.

Cahours u. Riche, über das Stannäthyl LVII, 149.
Calvert, F. C., Aufschliessung der Chromerze LVII, 256.
Cautchouk, über dasselbe, Payen LV, 273; über Schwefelung desselben, Payen LVI, 196; Verbesserung in der Verarbeitung desselben, Moulton LVII, 307.
Capparis spinosa, Untersuchung der Blüthenknospen derselben, Rochleder u. Hlasiwetz LVI, 96.
Caprinsäure, Vorkommen derselben in einigen Fuselölen, Th. Rowney LVI, 246.
Caprylsäure, Vorkommen derselben in einigen Fuselölen, Th. Rowney LVI, 246.
Carmufellinsäure, über dieselbe, Muspratt u. Danson LV, 25.
Carrolit, ein neues Kobaltmineral, Faber LVI, 383.
Caseïn, über dasselbe, N. Lieberkühn LVII, 352.
Celestins in Vichy, Analyse des Wassers, Lefort LV, 311.
Cellulose, Einwirkung des Chlorzinks auf dieselbe, Barreswill u. Rilliet LVI, 58.
Cemente, alte, Pauli LVII, 476.
Cetylreihe, Beiträge zur Kenntniss derselben, Fridau LVII, 457.
Chalambel, Bereitung der Butter LV, 188.
Chapmann, E. J., Einwirkung von Baryt und Strontian auf Titanverbindungen vor dem Löthrohr LVII, 269.
Chatin, Ad., Vorkommen des Jods in der Luft, dem Wasser, dem Boden u. den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs u. Piemonts LV, 463.
Chautard, J., über die Erzeugung des Chloroforms mittelst Chlorkalk und Terpenthinöl LV, 117; über das bittre Princip der Physalis Alkekengi LV, 323; über einige aus dem Terpenthinöl erhaltene Produkte LVI, 238.
Chemische Wirkungen, über die durch Berührung der festen u. flüssigen Körper hervorgerufenen, Becquerel LVI, 471.
Chenopodium Vulvaria, Propylamin in demselben, Dessaignes LV, 244.
Chevandier, E., über die Anwendung verschiedener Düngemittel in der Forstcultur LV, 179; Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer LVI, 109.
Childrenit, über denselben, Rammelsberg LVI, 314.
Chinagerbsäure, über dieselbe, Schwarz LVI, 77.
China nova, über die Rinde derselben, Hlasiwetz LV, 411.
Chinaroth, über dasselbe, Schwarz LVI, 83.
Chinin, schwefelsaures, Erkennung der Reinheit desselben, Guibourt LV, 328.
Chinovagerbsäure, über dieselbe, Hlasiwetz LV, 412.
Chinovaroth, über dasselbe LV, 418.
Chinovasäure, über dieselbe LV, 428.
Chiozza, L., über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Nitrozimmtsäure LVI, 339; über die Umwandlung der Salicylsäure in einfach gechlorte Benzoesäure LVII, 28; über die sauerstoffhaltigen Radikale LVII, 178; über die wasserfreie Valeriansäure LVII,

Chlorkalk, Erzeugung von Chloroform mittelst desselben u. Terpenthinöl, Chautard LV, 117; Prüfung desselben mittelst chromsauren Kali's, Schabus LV, 359.
Chlorobromid, von Silber, aus Chili, über dasselbe, Yorke LV, 233.
Chloroform, Erzeugung desselben mittelst Chlorkalk u. Terpenthinöl, Chautard LV, 117; Einwirkung von Schwefelwasserstoff u. Selenwasserstoff auf dasselbe bei Gegenwart von Wasser, Loir LVI, 240.
Chlorsaures Kali, Schmelzpunkt u. Zersetzungspunkt, Pohl LVI, 214; Löslichkeit in Alkohol LVI, 220.
Chlorsilber, Löslichkeit desselben in salpetersaurem Quecksilber, Liebig LV, 320; Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung desselben, Pohl LVI, 59.
Chlorzink, Einwirkung desselben auf Cellulose, Barreswill u. Rilliet LVI, 58.
Chondrin, über dasselbe u. seine Zersetzungsprodukte, Hoppe LVI, 129.
Chondrodit, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
Chromerze, Aufschliessung derselben, Calvert LVII, 256.
Chromsäure u. Mangansesquioxyd, über dieselben, Fairrie LV, 255.
Chromsaures Kali, Anwendung desselben zur Eisen-, Braunstein u. Chlorkalkprobe, Schabus LV, 359.
Chromsaures Kali u. *Quecksilbercyanid*, ein Doppelsalz, über dasselbe, Rammelsberg LV, 505.
Chromsaure Thonerde, über dieselbe, Fairrie LV, 256.
Citraconsäure, Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, Sam. Baup LV, 34.
Citronensaure Kalkerde, Zersetzung derselben in Berührung mit faulendem Käsestoff, H. How LVI, 208.
Clapton, Ed., über die sauren oxalsauren Salze der Erden LVII, 369.
Claus, C., über eine neue merkwürdige Steinart des mittleren Russlands LVI, 262.
Cloez, S., eine neue Säure aus der Mutterlauge des Knallquecksilbers LV, 483; über das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Gift LVI, 468.
Coaksöfen, Zusammensetzung der Gase derselben, Ebelmen LV, 303.
Cocculus indicus, über die fetten Säuren desselben, Crowder LVII, 292.
Cocinon, über dasselbe, W. Delffs LVII, 365.
Collodium, über den Gebrauch desselben in der Photographie, Bingham LVI, 485.
Corenwinder, B., über direkte Darstellung der Wasserstoffsäuren, vermittelst poröser Körper LV, 300.
Cotarnin, Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Anderson LVII, 364.
Couste, über die Incrustationen von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden LVII, 242.
Crocus sativus, über einige Bestandtheile desselben, Quadrat LVI, 68.
Crowder, W., über die fetten Säuren von Cocculus indicus LVII, 292.

Cumenge, E., Untersuchung eines Antimon-Minerals aus der Provinz Constantine LVI, 254; Anwendung des Wasserdampfs bei metallurgischen Operationen LVII, 254.

Cyanür, von Kalium u. Silber, über seine Rolle bei der elektrochemischen Versilberung, Bouilhet LV, 169.

Cyanüre, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LVI, 477.

D.

Damour, Analyse des Orangits LVII, 378.

Dana, J. D., über den heteromeren Isomorphismus LV, 290; über die wahrscheinliche Identität von Houghite u. Völknerit LV, 124; empfindliche Schwefelprobe LV, 255.

Daubeny, Ch., über den verschiedenen relativen Gehalt an Kali u. Natron gewisser Proben von Gerste, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren LVI, 236.

Delisse, s. Thomas.

Delffs, W., Gewinnung des molybdänsauren Ammoniaks LV, 253; über das Cocinon LVII, 365.

Desmin, über denselben, R. Hermann LVII, 286.

Dessaignes, über den zuckerartigen von Braconnot in der Eichel gefundenen Stoff LV, 30; Wiedererzeugung des Mannits u. Quercits aus Nitromannit u. Nitroquercit LV, 33; Vorkommen des Propylamin in Chenopodium Vulvaria LV, 244; über das bittre Princip der Physalis Alkekengi LV, 323; über die Verbindungen einiger Amide LV, 431; über die Nitroweinsäure u. eine neue aus derselben entstehende Säure LVI, 460.

Deville, Sainte-Claire, über kohlensaure Metalloxyde u. ihre Verbindungen mit kohlensauren Alkalien LV, 481; Eigenschaften des Schwefels LVI, 359; Dimorphismus u. die Umänderungen des Schwefels LVI, 363; Zusammensetzung u. Krystallform der Carbonate des Ammoniaks LVII, 117.

Diallag, R. Hermann LVII, 207.

Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus dem Bittermandelöl, Robson LV, 245.

Dimagnetit, Shepard LVI, 379.

Dimorphin, über denselben, Scacchi LV, 56.

Dimorphismus des Schwefels, Sainte-Claire Deville LVI, 363.

Diopsid, als Hüttenprodukt, Hausmann LVI, 186; Analyse desselben, R. Hermann LVII, 204.

Diplatosammonium, über eine Reihe Doppelchloride, welche dasselbe enthalten, Buckton LVII, 367.

Dolerit, Analyse, Rammelsberg LV, 487.

Donarerde, über dieselbe LVI, 308.

Doppelchloride, über eine Reihe derselben, welche Diplatosammonium enthalten, Buckton LVII, 367.

Duffy, Patrik, über gewisse isomere Umwandlungen der Fette LVII, 335.

Dumas u. Persoz, über eine Wandmalerei des 13. Jahrhunderts LV, 44.

Düngemittel, Anwendung derselben in der Forstcultur, Chevandier LV, 179.
Dünger, neuer, de Sussex LV, 42.

E.

Ebelmen, über die durch die Atmosphärilien und durch die Infiltration der Wässer bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine LV, 175; über die Zusammensetzung der Gase, die sich aus den Coaksöfen entwickeln LV, 303; über die Krystallisation auf trocknem Wege LV, 342; über die Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen LVII, 212.
Echevarria, Asche von ungesalzenem Schweinefleisch LVII, 380.
Eichel, über den zuckerartigen Stoff in derselben, Dessaignes LV, 30.
Einbrodt, P., zur qualitativen Bestimmung von Ammoniak LVII, 180.
Eisen, über eine approximative Bestimmung geringer Mengen desselben mittelst colorimetrischer Proben, Herapath LVI, 255; über eine neue Methode zur Verzinnung desselben, Girard LVII, 250.
Eisenamianth, Untersuchung eines solchen, Schnabel LVI, 316.
Eisenchlorid-Chloralkalien, natürliches Vorkommen derselben LV, 191.
Eisenoxyd, über den in demselben enthaltenen erregten Sauerstoff, Schoenbein LV, 129; neue Verbindungen desselben mit Kali und Natron, Fürst zu Salm-Horstmar LV, 346.
Eisenoxydsalze, über dieselben, Schoenbein, LVI, 367.
Eisenoxyduloxyde und ihre Salze, über dieselben, J. Lefort LVI, 230.
Eisensalze, Einwirkung derselben auf das Keimen und die Vegetation, Lassaigne LVI, 380.
Elaylstannäthyl, Löwig LVII, 401 und 417.
Elbers, Darstellung von Molybdänsäure aus Gelbbleierz 57, 479.
Elemi, Harze desselben, Sam. Baup LV, 83.
Elemin, über dass., Baup LV, 92.
Epidote, über die chemische Constitution derselben, Hermann 55, 451.
Equisetaceen, über den Fluorgehalt derselben, Wilson LVII, 246.
Erde, eine neue, Owen LVI, 377.
Erden, über die sauren oxalsauren Salze derselben, Clapton LVII, 369.
Erdmann, O. L., einige Bemerkungen über die Atomgewichte der einfachen Körper LV, 193.
Essigmutter, über dieselbe, Thomson LVII, 477.
Essigsäure, Einwirkung der Rothglühhitze auf dieselbe, Berthelot LV, 66; Gewinnung derselben aus Holzessig, Völckel LVII, 381; aus Branntweinessig, Ders. LVII, 382.

F.

Faber, W. A., Carrolit, ein neues Kobaltmineral LVI, 383.
Fairrie, A. J., über Chromsäure und Mangansesquioxyd LV, 255; über die chromsaure Thonerde LV, 256.
Falcony, Anwendung des schwefelsauren Zinks zur Aufbewahrung thierischer Stoffe LV, 318.

Färberei, über dieselbe, Mercer LV, 40.
Farbstoff, der Pflanzen und des Blutes, über denselben, Verdeil LV, 187.
Farbstoffe, des Gelbholzes, Rud. Wagner LV, 25; Uebergang derselben in den Harn, Kletzinsky LVI, 55.
Fehling, künstliche Fruchtessenzen LVII, 188.
Fette, isomere Umwandlungen derselben, Patrik Duffy LVII, 335.
Fettsäure, über eine wahrscheinlich neue Bildung ders., R. Wagner LVII, 435.
Fettsäure-Aether, Einwirkung des Ammoniaks auf denselben, Rowney 55, 325.
Field, F., Analyse eines goldhaltigen Minerals aus Coquimbo LV, 312; Lapis Lazuli, in grossen Mengen in den Cordilleren gefunden LV, 314.
Figuier, siehe Serres.
Filhol, siehe Falcony.
Fledermäuse, über die Zusammensetzung der Excremente derselben, Le Canu LVI, 249.
Fluor, über die Gegenwart desselben in Gramineen, Equisetaceen und andern Pflanzen, H. Wilson LVII, 246 und LVII, 255; Auffindung desselben bei Gegenwart von Kieselsäure, Fresenius LVII, 375.
Forster, R. W., über Dr. Keller's vorgebliche Darstellung der Metacetonsäure aus Kleie und Leder LVI, 248.
Fowlerit, R. Hermann LVI, 203.
Frankland, B., Beiträge zur Kenntniss des Prozesses der Gasbereitung LVII, 371.
Fremy, E., über das Kobalt, LV, 460 und LVII, 81; über die durch Wasser zersetzbaren Sulfüre LVII, 106.
Fremy u. Becquerel, über den erregten Sauerstoff LVI, 124.
Fresenius, R, über das Vorkommen der Borsäure im Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden LV, 163; Zusammensetzung des krystallisirten halbarsensauren Natrons LVI, 30; Löslichkeit der arsensauren Magnesia LVI, 33; chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone LVII, 65; Auffindung des Fluors bei Gegenwart von Kieselsäure LVII,375.
Fridau, F., Beiträge zur Kenntniss der Cetylreiche LVII, 457.
Fruchtessenzen, Fehling LVII, 158.
Fuchs, J., Löslichkeit und Hydratzustand der Kieselsäure LVII, 342.
Fumaramid, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.
Fumarolen der phlegräischen Gefilde, die in denselben vorkommenden Substanzen, Scacchi LV, 54.
Funke, O., über Blutkrystallisation LVI, 193 und LVI, 384.
Fuskobaltiaksalze, Fremy LVII, 95.
Fyfe, Andr., über die Auffindung des Arseniks LV, 103.

G.

Gallussäuregährung, über dieselbe, Robiquet LVII, 127.
Galvanische Versilberung, über dieselbe, Thomas und Delisse LVI, 221.

Gasbereitung, Beiträge zur Kenntniss des Prozesses derselben, E. Frankland LVII, 371.
Gase, Zusammensetzung derselben, die sich aus den Coaksöfen entwickeln, Ebelmen LV, 303.
Gaskette, Wirkung einer solchen, bei welcher nur in dem einen Element Gas vorhanden ist, Osann LV, 99.
Gasverdichtungs-Versuche, Natterer LVI, 126.
Gebrannter Thon, über die Ursachen der Wirksamkeit desselben in der Agricultur, Völcker LVI. 159.
Gelbbleierz, als Hüttenprodukt, Hausmann LVI, 186; Darstellung von Molybdänsäure aus demselben, Elbers LVII, 479 und Mahla LVII, 480.
Gelbholz, Farbstoffe desselben, Wagner LV, 65.
Gechlorte Benzoesäure, Umwandlung der Salicylsäure in dieselbe, Chiozza LVII, 28.
Gentele, kohlensaures Kupferoxyd-Natron LVI, 318.
Genth, nordamerikanische Mineralien LV, 254; Kupfergehalt des Blutes von Limulus Cyclops LV, 319.
Geocerain, LVII, 14.
Geocerinon, LVII, 15.
Geocerinsäure, LVII, 12.
Gerbsäure, über die Constitution derselben, Strecker LVI, 184; über dieselben, Ad. und W. Knop LVI, 327 u. A. Laurent LVII, 169.
Gerhardt, C., Wirkung des salpetersauren Quecksilberoxyduls auf Alkohol LV, 43; über die wasserfreien Säuren LVI, 321.
Gerland, Ueberführung der Anthranilsäure in Salicylsäure LVII, 252.
Gerste, über den verschiedenen relativen Gehalt an Kali und Natron gewisser Proben derselben, die auf einem mit jenen Alkalien künstlich zubereiteten Boden gewachsen waren, Daubeny, LVI, 256.
Geschichtete Gesteine, Veränderungen derselben durch Atmosphärilien und Infiltration der Wässer, Ebelmen LV, 175.
Gibbes, Xenotime aus der Goldgegend von Georgia LVI, 56.
Gift, über das in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene, Gratiolet und Cloez LVI, 468.
Gillard's Licht, über dasselbe, Silliman LV, 369.
Girard, Aimé, Verbindungen des Uranoxyds mit Säuren LV, 285; über neue arsenigsaure Salze LVII, 46; neue Methode zur Verzinnung des Eisens LVII, 250.
Girardin, J., Pikrinsäure als gelber Farbstoff LV, 334.
Giseckе, Darstellung von Uranoxyd und Gewinnung von Vanadin LV, 445.
Gladstone, J. W., Verbindungen der Baumwolle mit den Alkalien LVI, 257.
Glas, über Krystalle in demselben, Leydolt LVI, 242; über goldhaltiges, Splittgerber LVI, 312.
Glücosamide, über dieselben, Aug. Laurent LVII, 169.
Glycocoll, Verbindungen desselben, Dessaignes LV, 436.
Goldhaltiges Mineral, aus Coquimbo, Analyse, Field LV, 312.

Goldminen auf dem Isthmus von Panama, Cullen LV, 315; in Australien LV, 508; neue LVII, 379.
Gomès, Antonio, über das salpetrigsaure Bleioxyd LV, 355.
Gorgeu, A., über ein Verfahren, die Gegenwart des Wassers in verschiedenen Substanzen nachzuweisen, und über die Entwässerung des Alkohols LV, 117.
Gramineen, über den Fluorgehalt derselben, Wilson LVII, 246.
Grammatit, R. Hermann LVII, 216.
Granat, Analyse, Rammelsberg LV, 487.
Grange, über ein neues Mittel Spuren von Jod und Jodüren zu erkennen, und die Bromüre von beigemischtem Jod oder Jodüren zu trennen LV, 167.
Grüner Thee, Färbung desselben, Waringtón LVII, 253.
Guanoinseln, *Chincha*, über dieselben, Werngrew LV, 315.
Guibourt, Erkennung der Reinheit des Cinchonins LV, 328.
Gusseisen, Einfluss des Schwefels auf dasselbe, Janoyer LV, 287.
Guthe, Carl, über das Absorptionsvermögen der Kohle und einiger andrer Körper für Farbstoffe LV, 474.
Gutta-Percha, über dieselbe, Payen LV, 273 und LVII 152; Verbesserung in der Verarbeitung desselben, Moulton LVII, 307.

H.

Halbarsensaures Natron, krystallisirtes, Zusammensetzung desselben, Fresenius LVI, 30.
Hammelfett, über dasselbe, Heintz LVII, 300.
Harn, Zucker in demselben, Alvaro Reynoso LV, 317; Uebergang von Farbstoffen in denselben, Kletzinsky LVI, 55; Propylamin in demselben, Winkler LVI, 127.
Harnsäure, Gährungsversuch mit derselben, Ranke LVI, 16.
Harnstoff, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 433; Reagens auf denselben, Liebig LV, 60; Verhalten im galvanischen Strom, Alex. Müller LVII, 443.
Harze, über die des Arbol-a-brea und des Elemi, Sam. Baup LV, 83.
Hausmann, Diopsid und Gelbbleierz als Hüttenprodukte LV, 186.
Hefeconcretionen, über dieselben, Alex. Müller LVII, 162.
Hefeconservation, Versuche über dieselbe, Alex. Müller LVII, 162.
Heffter, L., über einige Verbindungen der Antimonsäure mit Basen LVII, 39 u. LVII, 312.
Heintz, Bestimmung des Stickstoffs LV, 229; über das Hammelfett LVII, 300; über Zusammensetzung des Walraths LVII, 30.
Henry, O. u. Boutron-Charlard, s. letztern.
Henry, O., Trennung von Brom und Jod LVI, 245.
Henry, T. H., über die Zusammensetzung des Wootz oder indischen Stahls LVII, 236.
Herapath, J., über eine schnelle approximative Bestimmung geringer Mengen des Eisens mittelst colorimetrischer Probe LVI, 255; Strontian

im Brunnenwasser zu Bristol LVII, 255; Chemie der alten Aegypter LVII, 308.
Heringslake, Trimethylamin in derselben, A. W. Hofmann LVII, 191.
Hermann, R., fortgesetzte Bemerkungen über die stöchiometrische Constitution der Turmaline und Epidote LV, 451; über die Zusammensetzung der Pyroxene LVII, 193; über die Spodumene und Petalite LVII, 276.
Hinterberger, zur Kenntniss der Quecksilberverbindungen der Alkaloide LVI, 144.
Heteromerer Isomorphismus, über denselben, Dana LV, 290.
Heulandit, über denselben, R. Hermann LVII, 286.
Hippophaë rhamnoides, Aepfelsäuregehalt der Beeren derselben LV, 191.
Hippursäure, Produkte aus derselben, Socoloff u. Strecker LVI, 186.
Hlasiwetz, über die Rinde der China nova LV, 411; Untersuchung der Blüthenknospen von Capparis spinosa LVI, 96.
Hofmann, A. W., chemische Parfüms LV, 189; Trimethylamin in der Heringslake LVII, 191.
Homolaktinsäure, Cloez LV, 483.
Hoppe, F., über das Chondrin und einige seiner Zersetzungsprodukte LVI, 129.
Hornblende, R. Hermann LVII, 206.
Horsford, über die Durchdringbarkeit der Metalle für Quecksilber LVI, 374.
Houghite, über denselben, Johnson LV, 123; Identität desselben mit Völknerit, Dana LV, 124.
How, Henry, Zersetzung der citronensauren Kalkerde in Berührung mit faulendem Käsestoff LVI, 208.
Humit, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
Humit u. *Olivin* über Isomorphie derselben, Rammelsberg LVII, 40.
Hütten-Erzeugnisse, als Stützpunkte geologischer Hypothesen, Leonhard, LVII, 64.
Hypersthen, R. Hermann LVII, 202.

I.

Jacquelain, über das Aequivalent des Phosphors LV, 203.
Jalappaharz, über dasselbe, Mayer LVII, 454.
Janoyer, über den Einfluss des Schwefels auf die Beschaffenheit des Gusseisens LV, 287.
Jeffersonit, R. Hermann LVII, 203.
Jenkinsit, Shepard LVI, 380.
Incrustation der Dampfkessel, Zinnchlorür gegen dieselbe, Delandre LVI, 381; über die von Dampfkesseln, welche durch Meerwasser gespeist werden, Cousté LVII, 282.
Incrustirende Wässer, über die von Selles-la-Source, Blondeau LVII, 244.
Indigo, Verhalten desselben im Organismus, Ranke LVI, 13.
Jod, Mittel, Spuren desselben zu erkennen und Trennung von Bromüren, Grange LV, 167; Vorkommen desselben in der Luft, dem Wasser,

dem Boden und den Nahrungsmitteln der Alpen Frankreichs und Piemonts, Chatin LV, 463; Trennung von Brom, Henry LVI, 245; Vorkommen in verschiedenen Pflanzen etc., Macadam LVII, 264; Bericht über die Arbeiten von Chatin, E. Marchand, Niepce, Meyrac über das Vorkommen desselben, Bussy LVII, 460.

Jodkalium, Krystallisation desselben, R. Warington LVII, 252.

Jodüre, Mittel, Spuren desselben zu erkennen und Trennung von Bromüren, Grange LV, 167; über die Reagentien für dieselben, Price LV, 232.

Johnson, über den Houghite des Prof. Shepard LV, 123.

Jordan, Analyse des Wassers, Boutron-Charlard u. O. Henry LVI, 67.

Iridium, neue Verbindungen desselben, Karmrodt u. Uhrlaub LVI, 190.

K.

Kaeppel, Ph. M.. Analyse von carrarischem Marmor LVII, 324.

Kaffeebohnen, über dieselben, Rochleder LVI, 93.

Kälberharn, Kreatinin in demselben, Socoloff LV, 61.

Kali, Temperatur-Erhöhung beim Lösen in Wasser, Pohl LVI, 218.

Kalihydrat, reines, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.

Kalium, über eine Legirung desselben mit Natrium, Rud. Wagner, LV, 489; Darstellung desselben, Mareska u. Donny LVI, 283.

Kalium-Silbercyanür, über dasselbe, Bouilhet LV, 169.

Kalkstalaktiten, Vorkommen organischer Substanzen in denselben, Wells LV, 383.

Karmrodt, C., mellithsaure Salze LVI, 181.

Karmrodt u. Uhrlaub, neue Iridiumverbindungen LVI, 190.

Käsestoff im Blut, Moleschott LV, 237.

Kastor, über denselben R. Hermann LVII, 284.

Katapleüt, ein neues Mineral von Lamö in Norwegen, Sjögren LV, 298.

Kerckhoff, van, über das Verfahren, das Arsen als Chlorarsen von organischen Substanzen abzuscheiden LVI, 395.

Kerl, Bruno, über ein neues Vorkommen von Selen-Quecksilber auf dem Harz LVII, 470.

Kieselkupfer, Analyse, Rammelsberg LV, 488.

Kieselsäure, über Löslichkeit und Hydratzustand derselben, Fuchs LVII, 382.

Kletzinsky, Uebergang von Farbstoffen in den Harn LVI, 55.

Klinochlor, aus der Grafschaft Chester, über denselben, Blake LVI, 313 u. LV, 121.

Klotzsch, über Pseudo-Stearoptene, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen LV, 242.

Knallquecksilber, über eine neue Säure aus der Mutterlauge derselben, Cloez LV, 483.

Knapp, Lehrb. der chem. Technologie, Berichtigung eines sinnentstellenden Druckfehlers in demselben, R. Wagner LVII, 476.

Knochenkohle, Versuche über die Absorptionsfähigkeit derselben für Zucker und Wasser, Ventzke LVII, 332.

Knop, Ad. u. W., über die Gerbsäuren u. eine Klasse neuer stickstoffhaltiger Abkömmlinge der Gerbsäurereihe LVI, 327; über das Verhalten der nitrirten Zuckerverbindungen zu reducirenden Mitteln LVI, 334.

Knop, W., Notiz über den Platinmohr- u. die Aethylquecksilberverbindung von Sobrero und Selmi LVI, 312.

Kobalt, über dasselbe, Fremy LV, 460 u. LVII, 81.

Kobaltoxyd, Verbindungen der Kohlensäure u. des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 222.

Kobaltverbindungen, neue, Ragojski LV, 357 u. LVI, 491.

Kohle, Absorptionsvermögen derselben u. einiger anderer Körper für Farbstoffe, C. Guthe LV, 474.

Kohlensäure, Verbindung derselben u. des Wassers mit dem Kobaltoxyde u. dem Nickeloxyde, H. Rose LV, 292, mit dem Zinkoxyde, derselbe LV, 295; Verbindungen derselben mit dem Cadmium- und Silberoxyd, derselbe LV, 458.

Kohlensaure Alkalien, Verbindungen derselben mit kohlensauren Metalloxyden, Sainte-Claire Deville LV, 481.

Kohlensaures Kali, reines, Bereitung desselben, Wurtz LVII, 119.

Kohlensaurer Kalk, über Mitwirkung der Pflanzen bei Ablagerung desselben, Ludwig u. Theobald LVII, 311.

Kohlensaures Kupferoxyd-Natron, Gentele LVI, 318.

Kohlensaure Metalloxyde, über dieselben u. ihre Verbindungen mit kohlensauren Alkalien, Sainte-Claire Deville LV, 481.

Kohlensaures Natron, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.

Kohlensaure Strontianerde, über einen Fundort derselben, O. Root LVI, 320.

Kohlenwasserstoffgas, über den Einfluss desselben auf die Vegetation, Ulex LVI, 257.

Königs-Chinarinde, Untersuchung derselben, Schwarz LVI, 76.

Kreatinin, im Kälberharn, Socoloff LV, 61.

Krafft, L. und Delahaye, B., über ein Hydrosilikat des Natrons LVII, 123.

Kremers, Aschenbestandtheile und Destillationsprodukte der Braun- und Steinkohlen LV, 125; über phosphorsaure Ammoniak-Talkerde LV, 190; natürliches Vorkommen von Eisenchlorid-Alkalien LV, 191.

Krokydolith, R. Hermann LVII, 210.

Krystallisation, über die auf trocknem Wege, Ebelmen LV, 342; mittelst beständiger Circulation, Payen LVI, 319.

Kühlröhren, zinnerne, Mittel dieselben in kupfernen Tonnen zu schützen, Wolff LVII, 383.

Kupfer, Ausziehen desselben mittelst Ammoniak LVII, 122; Trennung vom Zink, Spirgatis LVII, 184; Reaction auf dasselbe, Warington LVII, 253.

Kupfergehalt, des Blutes von Limulus Cyclops, Genth LV, 319.

Kupferoxydul, über mehrere neue schwefligsaure Salze desselben, Saint-Gilles LVII, 109.
Kymatin, R. Hermann LVII, 207.

L.

Lamy, A., über einige Bestandtheile des Protococcus vulgaris LVII, 21.
Landolt, Hs., über das Stibmethylium und seine Verbindungen LVII, 129.
Langlois, über die Ueberjodsäure und ihre Salze LVI, 36.
Lapis Lazuli, in den Cordilleren, Field LV, 313.
Lassaigne, J. L., über die Einwirkung der Eisensalze auf das Keimen und die Vegetation LVI, 380.
Laumontit, über denselben, R. Hermann LVII, 280.
Laurent, A., über die Basicität der Asparaginsäure LV, 61; über die Gerbsäuren und Glücosamide LVII, 169.
Laurostearon, über dasselbe, Overbeck LVII, 366.
Leberthran, Propylamin in demselben, Winkler LVI, 127.
Le Canu, L. R., Zusammensetzung der Excremente der Fledermäuse LVI, 249.
Lecanu, Untersuchungen über das Blut LVII, 355.
Lefort, Analyse des Mineralwassers des Celestins in Vichy LV, 311; über die Eisenoxyduloxyde und ihre Verbindungen LVI, 230.
Legray, Gust., über eine neue Bereitungsart von photographischem negativen Papier LV, 173.
Lehmann, über die Krystallisirbarkeit eines der Hauptbestandtheile der Blutkörperchen LVI, 65.
Leidenfrost'scher Versuch, über denselben, Pohl LVI, 178.
Leonhardit, über denselben, R. Hermann, LVII, 284.
Leuchtgas, Apparate zur Anwendung desselben in chemischen Laboratorien, Sonnenschein LV, 478; über Verbrennen desselben ohne Flamme, Pohl LVI, 178.
Leukopetrin, L. Brückner LVII, 3.
Leydolt, über im Glase enthaltene Krystalle LVI, 242.
Licht, Versuche über die chemische Wirkung desselben, J. W. Slater LVII, 239.
Lieberkühn, N., über Albumin und Caseïn LVII, 352.
Liebig, Reagens auf Harnstoff LV, 60; Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd LV, 330.
Limulus Cyclops, Kupfergehalt im Blute desselben, Genth LV, 319.
Loir, E., Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser LVI, 240.
Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte verschiedener Substanzen, Pohl LVI, 210.
Löwenthal, J., neue Methode Zinnoxyd zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, wollene und baumwollene Zeuge mit Zinnoxyd zu verbinden LVI, 366.
Löwig, Carl, über Zinnäthyle, LVII, 385.

Ludwig, R. u. Theobald, über die Mitwirkung der Pflanzen bei der Ablagerung des kohlensauren Kalks LVII, 311.
Lungensäure, über dieselbe, Verdeil LV, 186.
Luteokobaltiaksalze, Fremy LVII, 92.

M.

Macadam, Stevenson, Vorkommen von Jod in verschiedenen Pflanzen, mit einigen Bemerkungen über dessen allgemeine Verbreitung LVII, 264.
Magnesia, Verbindung der Borsäure und des Wassers mit derselben, H. Rose LVII, 271.
Magnesiareihe, mehrbasische schwefelsaure Salze derselben, Schäuffele LV, 371.
Magneteisenstein, eine neue Varietät desselben, Andrews LVII, 376.
Mahla, Bildung von Schwefelsäure LVI, 184; Darstellung von Molybdänsäure aus Gelbbleierz LVII, 480.
Malaguti, J., Absorption der löslichen Ulmate durch die Pflanzen, LV, 331.
Malakolith, R. Hermann LVII, 204.
Mangan, über Vertheilung desselben, LVII, 503.
Mangansesquioxyd und Chromsäure, Fairrie LV, 255.
Mannit, Wiedererzeugung aus Nitromannit, Dessaignes LV, 33.
Marchand, Eug., über die chemische Beschaffenheit der natürlichen Wässer LV, 381.
Marchand, Rich. Fel., Druckfehler in dessen chemischen Tafeln, Städeler, LV, 61.
Mareska und Donny, Darstellung des Kalium, LVI, 283.
Marmor, carrarischer, Analyse desselben, Kaeppel LVII, 324.
Martin, Ad., Methode, direct positive photographische Bilder zu erhalten LVII, 249.
Maschke, O., über die Amylonbläschen des Waizenkorns LVI, 400.
Matlockit, ein neues Bleierz aus Derbyshire, Rammelsberg LV, 447.
Mayer, über das Jalappaharz, LVII, 454.
Medlock, Darstellung des kohlensauren Amyloxyds, LVII, 251.
Meerwasser, Darstellung von reinem Wasser aus demselben, Normandy LV, 316; über dasselbe, Mulder LV, 499.
Melinophan, eine neue Mineralspecies, Th. Scheerer LV, 449.
Mellithsaure Salze, über dieselben, Karmrodt LVI, 181.
Menschenharn, über die Phosphorsäure in demselben, Breed LVI, 251.
Mercer, über Färberei, LV, 40.
Matacetonsäure, über Dr. Keller's angebliche Darstellung derselben aus Kleie und Leder, Forster LVI, 248.
Metalle, Durchdringbarkeit derselben für Quecksilber, Horsford LVI, 374.
Metaphosphate, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LV, 477.
Meteoreisen, von Schwetz an der Weichsel, Rammelsberg, LV, 60; Manross LVI, 185; passiver Zustand desselben, Wöhler VI, 244.

Meteorstein, von Lixna, Eichwald LVI, 315; von Gütersloh, G. Rose LVI, 506.
Methol, über dasselbe, Schweizer und Weidmann LV, 59.
Methstannäthyl, Löwig, LVII, 404 u. 422.
Metylenstannäthyl, Löwig LVII, 408 u. 416.
Michaelis, über den Verlust an Zucker bei den jetzt gebräuchlichen Arten der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker LVI, 411; Versuche zur Begründung des ihm patentirten Verfahrens, anlangend die Beseitigung des Verlustes an Zucker bei der Scheidung des Rübensaftes und die Gewinnung einer reinern Zuckermasse aus demselben LVI, 435; Ammoniak kein Bestandtheil des Runkelrübensaftes LVII, 182.
Milchsäure, Verbindung derselben mit Aethyloxyd und Basen, Strecker LVI, 185.
Mineralien, über die künstliche Darstellung einiger derselben, Becquerel LV, 337; nordamerikanische, Genth LV, 254; neue, Owen LVI, 377 und Shepard LVI, 379.
Mineralanalysen, Rammelsberg LV, 486.
Mineralwasser, des Celestins in Vichy, Lefort LV, 311; von Balarüc, de Serres u. Figuier LV, 312; Analyse bittererdehaltiger, Tillmanns LVII, 383.
Misenit, über denselben, Scacchi LV, 58.
Moleschott, Jac., Käsestoff im Blute LV, 237.
Molybdän, Verkauf von demselben LVI, 188.
Molybdänsäure, Darstellung derselben aus Gelbbleierz, Elbers LVII, 479 u. Mahla LVII, 480.
Molybdänsaures Ammoniak, Gewinnung desselben, Dellfs LVI, 253.
Moringerbsäure, über die Formel derselben, R. Wagner LVII, 441.
Moulton, Stephen, Verbesserung in der Gutta-Percha- und Caoutchouc-Verarbeitung LVII, 307.
Mulder, G. J., chemische Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten des Rohzuckers LV, 269; über das Meerwasser LV, 499.
Müller, Alex., Bestandtheile des Runkelrübenfuselöls, LVI, 103; Vanadgehalt verschiedener würtembergischer Bohnerze LVII, 124; Beiträge zur Kenntniss der Hefe LVII, 162 u. LVII, 447; Bemerkungen über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strom LVII, 443; Methode, den Handelswerth der Seifen zu bestimmen LVII, 451.
Müller, L., Anwendung von Thon in der Papierfabrikation LVI, 183.
Mutterkorn, Propylamin aus demselben, Winkler LVI, 127.
Myriston, über dasselbe, Overbeck LV, 366.

N.

Narcein, Anderson LVII, 359.
Narkotin, Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe, Anderson LVII, 361.
Narkotin-Quecksilberchlorid, über dasselbe, Hinterberger LVI, 144.
Natron, über ein Hydrosilikat desselben, Krafft u. Delahaye LVII,

123; Erkennung geringer Mengen desselben durch polarisirtes Licht LVII, 376.
Natronhydrat, Bereitung desselben, H. Wurtz LVII, 119.
Naumann, C. F., Versuch einer neuen Interpretation der Turmalin-Analysen LVI, 385.
Neolith, R. Hermann LVII, 209.
Nephrit, R. Hermann LVII, 209.
Neurolith, über denselben, R. Hermann LVII, 288.
Nickel, Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels, Pohl, LVI, 243.
Nickeloxyd, Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 222.
Nitrirte Zuckerverbindungen, über das Verhalten derselben zu reducirenden Mitteln, Ad. Knop u. W. Knop LVI, 334.
Nitromannit, Wiedererzeugung von Mannit aus demselben, Dessaignes LV, 33.
Nitroprussidnatrium, über dasselbe, Rammelsberg LVII, 310.
Nitroquercit, Wiedererzeugung von Quercit aus demselben, Dessaignes LV, 33.
Nitroweinsäure, über dieselbe und eine neue aus derselben entstehende Säure, Dessaignes LVI, 460.
Nitrozimmtsäure, Einwirkung des Schwefelwasserstoffammoniaks auf dieselbe, Chiozza LVI, 339.
Normandy, Apparat zur Darstellung von reinem Wasser aus Meerwasser LV, 316.

O.

Ochsenfleisch, gesalzenes, Analyse der Asche desselben, Thiel LVII, 380.
Olivin, Zusammensetzung, Rammelsberg LVII, 40.
Opianin, über dasselbe und seine Verbindungen, Hinterberger LVI, 151.
Opium, über einige krystallinische Verbindungen desselben, Anderson LVII, 358.
Orangit, Analyse desselben, Damour LVII, 378.
Organische Basen, Einfluss des ätherischen Senföls auf dieselben, Zinin LVII, 178.
Osann, über die Wirkung einer Gaskette, bei welcher nur in dem einen Element Gas vorhanden ist LV, 99; über den Ozon-Sauerstoff LVII, 257.
Osmiumsäure, über die oxydirende Wirkung derselben auf organische Körper, Buttlerow LVI, 271.
Overbeck, Albr., über das Myriston und Laurostearon LVII, 366.
Owen, D., zwei neue Mineralien und eine neue Erde LVI, 377.
Oxaläther, über denselben, Schmidt LVII, 479.
Oxalsäure, über die Bereitung derselben, LVI, 173.
Oxalsaures Kali, vierfach-, Löslichkeit, Pohl LVI, 217.
Oxalsaures Natron, neutrales, Löslichkeit, Pohl LVI, 216.
Oxalsaure Salze, saure, der Erden, über dieselben, Ed. Clapton LVII, 369.

Oxamid, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 434.
Oxykobaltiaksalze, Frémy LVII, 87.
Ozon, über die Natur und den Namen desselben, Schönbein LVI, 343; quantitative Bestimmung desselben, Schönbein LVI, 349.
Ozon-Sauerstoff, über denselben, Osann LVII, 257.

P.

Papierfabrikation, Anwendung von Thon in derselben, L. Müller LVI, 183.
Parfüms, chemische, A. W. Hofmann LV, 189.
Pauli, alte Cemente, LVII, 476.
Paulit, R. Hermann, LVII, 202.
Payen, über Caoutchouc und Gutta-Percha LV, 273; über Schwefelung des Caoutchoucs und über einige Eigenschaften des Schwefels LV, 196; Krystallisation mittelst beständiger Circulation LVI, 319; über die Gutta-Percha LVII, 152.
Pektolith, R. Hermann LVII, 210.
Pelargonsaures Aethyloxyd, rohes, Darstellung desselben, R. Wagner LVII, 440.
Peligot, Eug., chemische und physiologische Untersuchungen über die Seidenwürmer LV, 441.
Pelouze, J., über einen neuen zuckerartigen Stoff in den Vogelbeeren LVI, 21.
Penny, Ferd., über das Zinnchlorür LV, 208.
Pereira, Jonathan, über die flüssige socotrinische Aloe, LVII, 36.
Persoz, über eine Wandmalerei des 13. Jahrhunderts LV, 44; über das Wolfram LV, 352.
Persoz u. Collomb, über die Zusammensetzung einiger arabischer Farben des 15. Jahrhunderts, aus der Alhambra LVI, 252.
Petalit, über denselben LVI, 316 und R. Hermann LVII, 276.
Pflanzen, über den grünen Farbstoff derselben, Verdeil LV, 187; Mitwirkung derselben bei der Ablagerung des kohlensauren Kalks, Ludwig u. Theobald LVII, 311; über den Fluorgehalt einiger derselben, Wilson LVII, 246; über den Jodgehalt einiger derselben, Macadam LVII, 264.
Philipps, Arthur, über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Bleicarbonate, welche das Bleiweiss des Handels ausmachen LV, 224.
Phosphor, Einfluss desselben auf Sauerstoff Schönbein LV, 11; Aequivalent desselben, Jacquelain LV, 203; Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung, Schrötter LVII, 315.
Phosphoroxyd, über dasselbe, Schrötter LVII, 248.
Phosphorsäure, über die im normalen Menschenharn, Breed LVI, 251; Bestimmung derselben, J. Craw, LVI, 505.
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, über dieselbe, Kremers LV, 190; Anwendung derselben als Düngemittel, Isid. Pierre LV, 504.
Photographie, Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel,

Pohl LVI, 226; Gebrauch des Collodium in derselben, Bingham LVI, 485.

Photographische Bilder, augenblickliche Erzeugung derselben, Talbot LV, 280; Methode, direkt positive Bilder zu erhalten, Martin LVII, 249.

Photographisches negatives Papier, neue Bereitungsart desselben, Legray LV, 173.

Physalin, über dasselbe, Dessaignes u. Chautard LV, 323.

Physalis Alkekengi, Bitterstoff derselben, Dessaignes u. Chautard LV, 323.

Pierre, Isidore, Anwendung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia als Düngemittel LV, 504.

Pikrinsäure, als gelber Farbstoff, Girardin LV, 334.

Pimelit, über denselben, Baer LV, 49 u. LV, 121.

Piperidin, über dasselbe, Cahours, LVI, 203.

Piperin, über eine neue Base aus demselben, LVI, 203.

Piria, über Populin und Aethalon LV, 321.

Platinmohr, über denselben, W. Knop LVI, 312.

Pohl, A. J., Einfluss der Temperatur auf die Schwärzung des Chlorsilbers LVI, 59; Seife mit Stärkezusatz LVI, 61; basisch-chromsaures Ammoniak LVI, 63; Bourdin's Harzcomposition als Radirgrund LVI, 180; Anwendung des Schwefelammoniums als Fixationsmittel in der Photographie LVI, 226; Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen LVI, 210; Analyse des Gersdorff'schen würfelförmigen Nickels LVI, 243; über den Leidenfrost'schen Versuch LVI, 178.

Polymerer Isomorphismus, in der organischen Chemie, Rud. Wagner LV, 120.

Populin, über dasselbe, Piria LV, 321; über Umwandlung desselben in Salicin, Biot LVI, 56.

Porzellanfabrikation, über die Zusammensetzung der bei derselben in China angewendeten Substanzen, Ebelmen u. Salvétat LVII, 212.

Preisaufgaben, LV, 125 u. LVI. 190.

Price, David, Reagentien für Salpetersäure, salpetrige Säure und Jodverbindungen LV, 232.

Propylamin in Chenopodium Vulvaria, Dessaignes LV, 244; im Leberthran, Winkler LVI, 127.

Protococcus vulgaris, über einige Bestandtheile desselben, Lamy LVII, 21.

Pseudomorphosen, über eine besondre Art derselben, Scheerer LVII, 60.

Pseudo-Stearoptene, welche auf der Aussenseite der Pflanzen vorkommen, Klotzsch LV, 242.

Pyrophosphate, Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur und unter starkem Druck auf dieselben, Reynoso LVI, 477.

Pyroxene, über die Zusammensetzung derselben, R. Hermann LVII, 193.

Q.

Quadrat, Bernard, über einige Bestandtheile des Safrans, Crocus sativus LVI, 68.

Quecksilber, Einfluss desselben auf den Sauerstoff, Schönbein LV, 1; über die mittelbare Bleichkraft desselben, Schönbein LVI, 353; Durchdringbarkeit der Metalle für dasselbe, Horsford LVI, 374.
Quecksilberoxyd, salpetersaures, Wirkung desselben auf Alkohol, Gerhardt LV, 43.
Quecksilberverbindung, neue, von Sobrero u. Selmi, über dieselbe, Werther LV, 253. u. W. Knop LVI, 312.
Quecksilberverbindungen der Alkaloide, Hinterberger LVI, 144.
Quercit, über denselben, Dessaignes LV, 30; Wiedererzeugung aus Nitroquercit LV, 33.

R.

Radikale, sauerstffhoaltige, über dieselben, L. Chiozza, LVII, 178.
Rammelsberg, C., Meteoreisen von Schwetz an der Weichsel LV, 60; über Bleihornerz und Matlockit LV, 447; über das Doppelsalz aus chromsaurem Kali und Quecksilbercyanid LV, 505; Mineralanalysen LV, 486; über den Childrenit LVI, 314; über Petalit und Spodumen LVI, 316; chemische Zusammensetzung des Chondrodits, Humits und Olivins und die Isomorphie der beiden letzten LVII, 40; über den Triphylin von Bodenmais LVI, 233.
Ranke, H., zur Lehre vom thierischen Stoffumsatz LVI, 1.
Redwood, Mittel zur Erkennung der Reinheit des Bittermandelöls LVII, 190.
Regenwässer, chemische Zusammensetzung derselben, Bineau LV, 476.
Remy, Th., Analyse einer natürlichen ägyptischen Soda LVII, 321.
Reynoso, Alvaro, Gegenwart des Zuckers im Harn LV, 317; Wirkung des Wassers auf die Pyrophosphate, Metaphosphate, Cyanüre etc. LVI, 477.
Rhodonit, R. Hermann LVII, 203.
Richardsonia scabra, über dieselbe, Rochleder u. Willigk, LVI, 72.
Rilliet, s. Barreswil.
Risler, E., und Verdeil, F., Untersuchungen über die Zusammensetzung der im Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten LVII, 112.
Robiquet, über die Gallussäuregährung LVII, 127.
Robson, Joshua, Dibenzoylimid, ein neues Produkt aus dem Bittermandelöl LV, 245.
Rochleder, Untersuchung der Wurzel der Rubia tinctorum LV, 385 und LVI, 85; über Richardsonia scabra LVI, 72; über die Kaffeebohnen LVI, 93; Untersuchung der Blüthenknospen von Capparis spinosa LVI, 96.
Rogojski, neue Kobaltverbindungen LV, 357 und LVI, 491.
Rohzucker, Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten desselben, Mulder LV, 269.
Romanet, A. de, über die bei der Zuckerraffinerie zurückbleibende Thierkohle und ihre Anwendung in der Agricultur LV, 470 u. LVI, 121.
Root, O., über einen Fundort der kohlensauren Strontianerde LVI, 320.
Rose, G., Krystallform des Zinks LV, 202.

Rose, H., Verbindungen der Kohlensäure und des Wassers mit dem Kobaltoxyde und dem Nickeloxyde LV, 222; mit dem Zinnoxyde LV, 295; über Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle LV, 447; Verbindungen des Kadmiumoxyds und des Silberoxyds mit der Kohlensäure LV, 458; neue Verbindung des höchsten Schwefelchlorids mit Schwefelsäure LVI, 306; über Einfluss der Bicarbonate der Alkalien auf die alkalischen Erden LVI, 408; Verhalten des Wassers gegen Borsäure in den borsauren Salzen LVII, 126; Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia LVII, 271.

Roseokobaltiaksalze, Fremy LVII, 100.

Rothglühhitze, Einwirkung derselben auf Alkohol und Essigsäure, Berthelot LV, 76.

Rowney, T. H., Einwirkung des Ammoniaks auf den Fettsäure-Aether LV, 325; Vorkommen von Caprin- und Caprylsäure in einigen Fuselölen LVI, 246.

Ruberythrinsäure, über dieselbe, Rochleder LV, 389.

Rubia tinctorum, Untersuchung der Wurzel derselben, Rochleder LV, 385 u. LVI, 85.

Rubian, über dasselbe und seine Zersetzungsprodukte, Schunck LV, 490.

Rubichlorsäure, über dieselbe, Rochleder LV, 393.

Rücker, Berichtigung einiger Fehler in den von Berzelius berechneten Atomgewichtszahlen LVII, 58.

Runkelrübenfuselöl, Bestandtheile desselben, Müller LVI, 103.

S.

Saint-Gilles, Péan de, über mehrere neue schwefligsaure Salze des Quecksilberoxyds u. Kupferoxyduls LVII, 109.

Salicin, Umwandlung desselben im Organismus, Ranke LVI, 5; Gährungsversuch mit demselben, Ranke LVI, 15.

Salicylsäure, Umwandlung derselben in einfach gechlorte Benzoesäure, Chiozza LVII, 28; Ueberführung der Anthranilsäure in dieselbe LVII, 252.

Salit, R. Hermann LVII, 204.

Salm-Horstmar, Fürst zu, neue Verbindung von Eisenoxyd mit Kali u. eine von Eisenoxyd mit Natron LV, 346.

Salpetersäure, Anwesenheit derselben in der Atmosphäre, Schönbein LV, 14; Einwirkung derselben auf Citraconsäure, Sam. Baup LV, 34; Reagentien für dieselbe, Price LV, 232; Einwirkung derselben auf Narkotin LVII, 361; auf Cotarnin, Anderson LVII, 364.

Salpetersaures Ammoniak, Löslichkeit, Pohl LVI, 219.

Salpetersaures Bleioxyd, basisch-, Löslichkeit, Pohl LVI, 218.

Salpetersaures Natron, Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 220.

Salpetersaures Silberoxyd, Schmelzpunkt, Pohl LVI, 215.

Salpetrige Säure, Reagentien für dieselbe, Price LV, 232.

Salpetrigsaures Bleioxyd, über dasselbe, Gomés LV, 355.

Salvétat, Untersuchung über die zur Berieselung angewandten Wässer LVI, 109; Zusammensetzung der bei der Porzellanfabrikation in China angewendeten Substanzen LVII, 212.
Sandberger, F., Bleilasur (Linarit) aus Nassau LV, 508.
Sauerstoff, Einfluss des Quecksilbers auf denselben, Schönbein LV, 1; des Phosphors, derselbe LV, 11; über den erregten Sauerstoff des Eisenoxyds u. der Untersalpetersäure, derselbe LV, 139; Beziehungen desselben zu Electricität, Magnetismus u. Licht, derselbe LV, 135; über den erregten Sauerstoff, Fremy u. Becquerel LVI, 124; über den Einfluss einiger Salze auf denselben, Schönbein LVI, 314; Mittel, den von geschmolzenem Silber absorbirten rein zu erhalten, Levol LVII, 192.
Sauerstoffhaltige Radicale, über dieselben, L. Chiozza LVII, 178.
Scacchi, Arcang., über die in den Fumarolen der phlegräischen Gefilde vorkommenden Substanzen LV, 54.
Schabus, Anwendung des zweifach chromsauren Kali's zur Eisen-Braunstein- u. Chlorkalkprobe LV, 359.
Schäuffele, über die mehrbasischen schwefelsauren Salze der Magnesiareihe LV, 371.
Scheerer, Th., Melinophan, eine neue Mineralspecies LV, 449; einige Bemerkungen über eine neue Atomgewichts-Bestimmung der Talkerde LVI, 489; über eine besondre Art Pseudomorphosen LVII, 60.
Schinken, Analyse der Asche desselben, Thiel LVII, 380.
Schmelzpunkte u. Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Substanzen, Pohl LVI, 210.
Schorlamit, Analyse, Rammelsberg LV, 488.
Schrötter, A., Bemerkungen zu Jacquelain's Aequivalentbestimmung des Phosphors LVII, 315.
Schunck, Ed., über Rubian u. seine Zersetzungsprodukte LV, 490.
Schwarz, Rob., über das Kraut der Asperula odorata LV, 398; über die Königs-Chinarinde LVI, 76.
Schwefel, Krystallisation desselben u. Durchsichtigkeit im compacten Zustande, Brame LV, 106; Farbenwechsel desselben, Schönbein LV, 106; Einfluss desselben auf Gusseisen, Janoyer LV, 287; über einige Eigenschaften desselben, Payen LVI, 196; Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 221; über die Eigenschaften desselben, Sainte-Claire Deville LVI, 359; über den Dimorphismus u. die Umänderungen des Schwefels, Sainte-Claire Deville LVI, 363; über denselben, seine scheinbare Auflösung u. über den zähen Schwefel, Selmi LVII, 49; natürlicher Schwefel in Hamburg, Ulex LVII, 330.
Schwefelalkalien, Trennung derselben von den kohlensauren, schwefelsauren u. unterschwefligsauren Alkalien, Werther LV, 22.
Schwefelammonium, über Anwendung desselben als Fixationsmittel in der Photographie, Pohl LVI, 226; Einwirkung desselben auf Nitrozimmtsäure, Chiozza LVI, 339.
Schwefelchlorid, über eine neue Verbindung desselben mit Schwefelsäure, H. Rose LVI, 306.

Schwefelcyankalium, Schmelzpunkt desselben, Pohl LVI, 213.
Schwefeleisen, magnetisches, von Cap Mine LVI, 252.
Schwefelminen, neue, LVII, 379.
Schwefel, Nickel und Wismuth, eine Verbindung derselben, Werther LV, 227.
Schwefelprobe, empfindliche, Dana LV, 255.
Schwefelsäure, Bildung derselben, Mahla LVI, 184.
Schwefelsaure Alkalien, Umwandlung derselben in Chlormetalle, H. Rose LV, 447.
Schwefelsaures Ammoniak, Löslichkeit in Alkohol, Pohl LVI, 219.
Schwefelsaures Natron, neues Verfahren zur Darstellung desselben, Thomas, Delesse u. Boucard LV, 384.
Schwefelsaures Blei, Gewinnung von Blei aus demselben, Völckel LVII, 382.
Schwefelsaure Salze, mehrbasische, der Magnesiareihe, Schaeuffele LV, 371.
Schwefelwasserstoff, Einwirkung desselben auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser, A. Loir LVI, 240.
Schweflige Säure, über das Verhalten derselben zu einigen Jodmetallen Schönbein LVI, 359.
Schweinefleisch, ungesalzenes, Analyse der Asche desselben, Echevarria LVII, 380.
Schweizer u. Weidmann, über das Methol LV, 59.
Seckendorff, H. v., Untersuchung des Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäurefabrikation erforderlichen Vorlagen dient LVII, 327.
Seiden-Cocons, gefärbte, Roulin LVII, 128.
Seidenwürmer, chemische u. physiologische Untersuchung über dieselben, Peligot LV, 441.
Seife, mit Stärkezusatz, Pohl LVI, 61; Methode, zur Bestimmung des Handelswerths derselben, A. Müller LVII, 451.
Selen-Quecksilber, über ein neues Vorkommen desselben auf dem Harze, Br. Kerl LVII, 470.
Selenwasserstoff, Einwirkung desselben auf Chloroform bei Gegenwart von Wasser, Loir LVI, 240.
Senföl, Einwirkung des ätherischen Senföls auf organische Basen, Zinin LVII, 173.
Serres, de, Analyse des Wassers von Balaruc (Hérault) LV, 312.
Shepard, C. U., zwei neue Mineralien von Monroe LVI, 379.
Silber, über ein Chlorobromid desselben aus Chili, Yorke LV, 233; Parkes's Methode, dasselbe aus silberhaltigem Werkblei mittelst Zink zu extrahiren LV, 505; Darstellung von reinem Silber aus Chlorsilber, Brunner LVI, 253; Mittel, den von geschmolzenem Silber absorbirten Sauerstoff rein zu erhalten, Levol LVII, 192.
Silberoxyd, Verbindungen desselben mit Kohlensäure, H. Rose LV, 458.
Silliman, über Gillard's Licht zur Beleuchtung LV, 379.
Sjögren, chemische Untersuchung des Katapleiits LV, 298.

Slater, J. W., einige Versuche über die chemische Wirkung des Lichts LVII, 239.
Smith, Lawrence, über die Thermen Kleinasiens, LV, 110.
Socoloff, Kreatinin im Kälberharn LV, 61.
Soda, ägyptische, Analyse derselben, Remy LVII, 322; rohe, Analyse, Unger LVII, 379.
Sonnenschein, über einige Apparate zur Anwendung des Leuchtgases in chemischen Laboratorien LV, 478; neues Reagens auf Ammoniak u. Vorschlag zu einer neuen quantitativen Bestimmungsweise desselben LVI, 302.
Sorbin, neuer zuckerartiger Stoff in den Vogelbeeren, Pelouze LVI, 21.
Speckstein, R. Hermann LVII, 210.
Speichelstein, Analyse desselben, Semmola LV, 507.
Spirgatis, H., Beitrag zur Analyse der Legirungen von Kupfer u. Zink LVII, 184.
Splittgerber, über goldhaltiges Glas, LVI. 312.
Spodumen, über denselben, Rammelsberg LVI, 316 u. R. Hermann LVII, 276.
Squalus maximus, über das Oel desselben, Ronalds LVII, 478.
Städeler, Uroxansäure u. ein Druckfehler in Marchand's chem. Tafeln LV, 61.
Stannaethyl, über dasselbe, Cahours u. Riche LVII, 149 u. Löwig LVII, 413 u. 395.
Steinart, merkwürdige, des mittleren Russlands, über dieselbe, Glaus LVI, 262.
Steinkohlen, Aschenbestandtheile u. Destillationsprodukte derselben, LV, 125.
Stellit, R. Hermann LVII, 210.
Stibäthyl, über die mittelbare Bleichkraft desselben, Schönbein LVI, 354.
Stibmethylium, über dasselbe u. seine Verbindungen, Hs. Landolt LVII, 129.
Stickstoff, neue Bestimmungsweise desselben, Ullgren LV, 21; Bestimmung desselben, Heintz LV, 229.
Stickstoffeisen, über dasselbe, Buff LVII, 478.
Strecker, über die Constitution der Gerbsäure LVI, 184; Verbindung der Milchsäure mit Aethyloxyd u. Basen LVI, 185.
Strontian, im Brunnenwasser von Bristol LVII, 254; Einwirkung desselben auf Titanverbindungen vor dem Löthrohre, Chapmann LVII, 269.
Strontianocalcit, über denselben LVII, 479.
Succinimid, Verbindung desselben mit Quecksilberoxyd, Dessaignes LV, 435.
Sulfüre, über die durch Wasser zersetzbaren, Fremy LVII, 106.
Sussex, de, neuer Dünger LV, 42.

T.

Talbot, F., über die augenblickliche Erzeugung photographischer Bilder LV, 280.

Talk, R. Hermann LVII, 210.

Talkerde, Atomgewicht derselben, Bahr LVI, 310; Bemerkungen über eine neue Atomgewichtsbestimmung derselben, Scheerer LVI, 489.

Tellur, Gewinnuug desselben LVI, 188.

Telluräthyl, neue Verbindungen desselben, Wöhler LVII, 347.

Terpenthinöl, Erzeugung von Chloroform aus demselben mittelst Chlorkalk, Chautard LV, 117; über einige Produkte aus demselben Chautard LVI, 238; Einwirkung der Säuren, der Wärme, der Chlorüre der Alkali- u. Erdmetalle auf dasselbe u. sein Hydrat, Berthelot LVI, 463.

Thalit, Owen LVI, 377.

Thebaïn, Anderson LVII, 360.

Theobald, s. Ludwig u. Theobald.

Thermen, über die Klein-Asiens, Smith LV, 110.

Thiel, Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch u. Schinken, sowie von Schweinefleisch LVII, 380.

Thierischer Stoffumsatz, zur Lehre von demselben, H. Ranke LVI, 1.

Thierkohle, über die bei der Zuckerraffinerie zurückbleibende u. ihre Anwendung in der Agricultur, de Romanet LV, 470 u. LVI, 121.

Thomas, E., neues Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Natrons LV, 384.

Thomas, E. u. Delisse, V., über die galvanische Versilberung LVI, 221.

Thomson, über die Essigmutter LVII, 476.

Thon, Anwendung desselben in der Papierfabrikation, L. Müller LVI, 183; *gebrannter*, über die Ursachen der Wirksamkeit desselben in der Agricultur, Völcker LVI, 159; chemische Untersuchung einiger der wichtigsten nassauischen Thone, Fresenius LVII, 65; Analyse eines Thongemenges, welches im Elsass zur Darstellung der bei der Salzsäure-Fabrikation erforderlichen Vorlagen dient, v. Seckendorff LVII, 327.

Thorerde, über dieselbe LVI, 308.

Tillmanns, Analyse bittererdehaltiger Mineralwässer LVII, 383.

Titanverbindungen, Einwirkung von Baryt u. Strontian auf dieselben vor dem Löthrohre, Chapmann LVII, 269.

Todtes Meer, Analyse des Wassers, Boutron-Charlard u. Henry LVI, 57.

Traubenzucker, Temperatur-Erniedrigung beim Lösen desselben, Pohl LVI, 218.

Trimethylamin, in der Heringslake, A. W. Hofmann LVII, 191.

Triphylin, von Bodenmais, über denselben, Rammelsberg LVI, 233.

Turmalin-Analysen, neue Interpretation derselben, Naumann LVI, 385.

Turmaline, über die stöchiometrische Zusammensetzung derselben, Hermann LV, 451.

U.

Ueberjodsäure, über dieselbe u. ihre Salze, Langlois LVI, 36.
Ulex, G. L., über den Einfluss des Kohlenwasserstoffgases auf die Vegetation LVI, 257; natürlicher Schwefel in Hamburg LVII, 330.
Ulmate, lösliche, Absorption derselben durch die Pflanzen, Malaguti LV, 331.
Unger, Analyse roher Soda LVII, 379.
Untersalpetersäure, über den in derselben enthaltenen erregten Sauerstoff, Schönbein LV, 129.
Uralit, R. Hermann LVII, 205.
Uranoxyd, Verbindungen desselben mit Säuren, Girard LV, 285; Darstellung desselben für technische Zwecke, Gisecke LV, 445.
Uroxansäure, Städeler LV, 61.

V.

Valeriansäure, optisches Verhalten derselben, Hautz LV, 192.
Vanadin, Gewinnung desselben als Nebenprodukt, Gisecke LV, 445; über den Vanadgehalt einiger würtembergischer Bohnerze, A. Müller LVII, 124.
Ventzke, Versuche über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker u. Wasser LVII, 332.
Verdeil, F., über eine eigenthümliche im Lungenparenchym ausgeschiedene Säure LV, 186; über den grünen färbenden Stoff der Pflanzen u. über den rothen Stoff des Bluts LV, 187; Untersuchungen über die in Wasser löslichen Stoffe fruchtbarer Bodenarten LVII, 112.
Völckel, Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig LVII, 381; aus Branntweinessig LVII, 382; Gewinnung von Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd LVII, 382.
Völcker, Aug., über die Ursachen der Wirksamkeit des gebrannten Thons in der Agricultur LVI, 173.
Vogelbeeren, über einen neuen zuckerartigen Stoff in denselben, Pelouze LVI, 21.
Vulkanische Exhalationen, Bunsen LVI, 53.

W.

Wagner, Rudolf, über die Farbstoffe des Gelbholzes LV, 65; Zusatz zur Abhandlung: „Ueber den polymeren Isomorphismus in der organischen Chemie“ LV, 120; über eine Legirung des Kalium mit dem Natrium LV, 489; über eine wahrscheinlich neue Bildungsweise der Fettsäure (Acid. sebacicum) u. über die Constitution der Säuren der Gruppe $Cn\ Hn - 2 + 8\ O$, LVII, 435; Darstellung von rohem pelargonsaurem Aethyloxyd LVII, 440; über die Formel der Moringerbsäure LVII, 441.
Walrath, Zusammensetzung desselben, Heintz LVII, 30.

Wandmalerei, des 13. Jahrhunderts, Dumas u. Persoz LV, 44.
Warington, Krystallisation des Jodkalium LVII, 252; Reaction auf Kupfer LVII, 253; Färbung des grünen Thees LVII, 253.
Wärme, über die bei der chemischen Verbindung, Woods LV, 92.
Wasser, Verfahren, die Gegenwart desselben in verschiedenen Substanzen nachzuweisen, Gorgeu LV, 114; die durch Infiltration desselben bewirkten Veränderungen der geschichteten Gesteine, Ebelmen LV, 175; reines Wasser aus Meerwasser, Normandy LV, 316; Verhalten desselben gegen Borsäure in borsauren Salzen, H. Rose LVII, 126.
Wässer, chemische Beschaffenheit natürlicher Wässer, E. Marchand LV, 381; über die incrustirenden Wässer von Selles-la-Source, Blondeau LVII, 244; Untersuchung solcher, die zur Berieselung angewendet werden, Chevandier u. Salvétat LVI, 109.
Wasserdampf, Anwendung desselben bei gewissen metallurgischen Operationen, Cumenge LVII, 254.
Wasserfreie organische Säuren, über dieselben, Ch. Gerhardt LVI, 321.
Wasserstoff, Anwendung desselben zur Beleuchtung, Silliman LV, 379; neue Quelle von reinem Wasserstoff, Bonet y Bonfill LVI, 382.
Wasserstoffsäuren, direkte Darstellung derselben mittelst poröser Körper, Corenwinder LV, 300.
Weizenkorn, über die Amylonbläschen desselben, O. Maschke LVI, 400.
Weizenmehl, Auffindung desselben im Roggenmehl LV, 505.
Wells, Vorkommen organischer Substanz in den Kalkstalaktiten LV, 383.
Werngrew, über die Guanoinseln Chincha LV, 315.
Werther, G., Methode zur Trennung der Schwefelalkalien von den kohlensauren, schwefelsauren u. unterschwefligsauren Alkalien LV, 22; krystallisirtes Cadmiumoxyd LV, 118; über eine Verbindung von Schwefel, Nickel u. Wismuth, LV, 227; über die neue Quecksilberverbindung von Sobrero u. Selmi LV, 253.
Wildenstein, Rob., über das Vorkommen der Borsäure in der Aachener Kaiserquelle LV, 165.
Williamson, Alex., über Aetherbildung LV, 257.
Wilson, über die Gegenwart von Fluor in den Stengeln der Gramineen, Equisetaceen u. anderer Pflanzen etc. LVII, 246 u. LVII, 254.
Winkler, Propylamin aus Mutterkorn, Harn u. Leberthran LVI, 127.
Wöhler, passiver Zustand des Meteoreisens LVI, 244; neue Verbindungen des Telluräthyls LVII, 347.
Wolff, zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen LVII, 383.
Wolfram, über dasselbe, Persoz LV, 252.
Wolframsaurer Kalk, krystallisirter, künstliche Darstellung desselben, Manross, LVI, 128.
Woods, Th., über die Wärme bei der chemischen Verbindung LV, 92.
Wootz, über die Zusammensetzung desselben, T. H. Henry LVII, 236.
Wurtz, Ad., über den Butylalkohol LVII, 305.
Wurtz, H., Bereitung von reinem Kalihydrat und kohlensaurem Kali, so wie von Natronhydrat und kohlensaurem Natron LVII, 119.

X.

Xenotime, aus der Goldgegend von Georgia, Gibbes LVI, 56.

Y.

Yorke, Ph., über ein Chlorobromid von Silber aus Chili LV, 233.

Z.

Zeugdruckformen, Legirung derselben, Fischer LV, 192.
Zinin, N., über die Einwirkung des ätherischen Senföls auf die organischen Basen LV, 173.
Zink, über die Krystallform desselben, G. Rose LV, 292; Trennung desselben vom Kupfer, Spirgatis LVII, 184.
Zink, schwefelsaures, Anwendung desselben zur Aufbewahrung thierischer Stoffe, Falcony LV, 318.
Zinkoxyd, Verbindung der Kohlensäure und des Wassers mit demselben, H. Rose LV, 295.
Zinn, Antimon, Arsen, qualitative Bestimmung derselben, Bloxam LVII, 63.
Zinnchlorür, über dasselbe, Penny LV, 208; gegen die Incrustation von Dampfkesseln LVI, 384.
Zinnobererz, aus Neu-Almaden in Californien, Bealey, LV, 234.
Zinnoxyd, neue Methode dasselbe zu fällen und von andern Körpern zu trennen, sowie neues Verfahren, seidene, baumwollne, und wollene Zeuge damit zu verbinden, J. Löwenthal LVI, 366.
Zucker, im Harn, Reynoso LV, 317; über den Verlust desselben bei der Scheidung des Rübensaftes und über die Einwirkung der Alkalien auf denselben, Michaelis LVI, 411 und LVI, 435; Einwirkung der Säuren, der Wärme und der Chlorüre der Alkali- und Erdmetalle auf denselben, Berthelot LVI, 463; Absorptionsfähigkeit der Knochenhohle für denselben, Ventzke LVII, 332.
Zuckerartiger Stoff, neuer, in den Vogelbeeren, Pelouze LVI, 21.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063582602